This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May, 1897
Accession No. 65816. Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

JUL 25 1894

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXV. JAHRGANG (IV. FOLGE. VI. JAHRGANG) BAND I.

JANUAR BIS JUNI 1894.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. E. FROMM IN FREIBURG IN B. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — R. W. PALMAER IN UPSALA. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG. — DR. A. WIHTOL IN ST. PETERSBURG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1894.

-QD1
C-1
1894:1
[redacted]
CHEMISTRY
LIBRARY

65816

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Columbische Weltausstellung in Chicago 260. 401.

Elektrizität.

Einw. von Metallen auf die sauren Lsgg. ihrer Chloride 133. Das Minimum der elektromotorischen Kräfte, welches nötig ist zur Elektrolyse gelöster Alkalisalze 450. Elektrochem. Notizen 710. Licht u. Wärme d. Lichtbogens 851. Studien zur Volta'schen Kette 1041.

Licht.

Brechungsvermögen d. Phosphors 1. Zus. wss. Lsgg. nach d. Brechungsexponenten 369. Refraktometrische Unterss. 402. Molekularrefraktion 451. Brechungsvermögen der Carbonylverbb. 665. Atomrefraktion 1042.
Die Natur der molekularen Rotation 260. Magnetische Rotation von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln 260. 451. Das Polariskop in bezug zur chem. Konst. 404.

Apparate.

Destillieren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase 60*. Elektrische Sammelbatterie 60*. Neuer Apparat für Sublimation 129. Wasserbad 129. Gaserzeuger für Laboratorien 129. Extraktionsapparat für Fll. 130. Neues Wägeschiffchen 131. Siedeköl̈bchen für fraktionierte Destillation 131. Neuer elektrischer Ofen 132. Rezipient für fraktionierte Destillation 132. Elektrisches Verh. einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle 257. Kolorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare 257. Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat 258. Trockenofen zum Trocknen in H bei 100° 449. Anw. der Zentrifuge im Laboratorium 449. Kühler für Laboratorien 449. Explosionsofen 537. Ein elektrisches Lötrohr 537. Neues Luftbad 537. Galvanische Elemente 615*. Wiedergewinnung v. Zink aus den Abfallprodukten galvanischer Batterien 615*. Neues Thermometer für höhere Temperaturen 705. Schwefelwasserstoffapparat 705. Toluolthermometer 706. Polarisationsvorrichtungen 706. Gasentwicklungsapparat 706. Laboratoriumsapparat 707. 849. Änderung d. Literflasche 709. Selbstthätige Spiritusgebläselampe 709. Apparate für fraktionierte Dest. 790. 985. Platten für Akkumulatoren 803*. Modifikation des Kipp'schen Apparates 849. Gasentwicklung 849. Waschflasche mit komprimierter Luft 849. Destillation im Dampfstrom 849. Apparat zur Destillation im Vakuum 850. Neuer Extraktionsapp. 851. Muffel zum Einäschern v. Zucker 985. Schutzkapseln für Platinschalen 986. Hängende Bürette. Heber 986. Automatischer Wecker für Wasserbäder 986. Anordnungen von Akkumulatoren für chemische Laboratorien 986. Neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode 987. Thermostaten 1038*. Gaspipette 1105. Extraktionsapparat für Fll. 1105. Thermometer 1105. Flasche zur Best. d. spez. Gew. 1105. Vakuum-Verdampfapparat für Laborationszwecke 1137. Monochromatoskop 1138.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Elektrolytische Dissociation 2. Kryoskopisches Verh. v. Substanzen v. ähnlicher Konst. wie das Lösungsmittel 3. Alkal. Methyl- u. Äthyltartrate 3. Chemische Energie 4. Unterricht in der anorgan. Chemie 5. Trennung v. drei Fll. durch fraktionierte Dest. 5. Wo ist die Chemie der beste Diener? 5. Die Grundlagen d. chem. Theorie 5. Ursprung d. Farbe 5. Dissociation von Verbb. in W. 133. Modelle zur Erläuterung der Beziehung zwischen Gasvolumen und Molekulargewichten 133. Ermittlung d. Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische 184. Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Fll. 135. Elektrische Leitfähigkeit der Salzlsgg. organ. Säuren in Ggw. v. Bors. 135. Prüfung d. Eigenschaften v. Chlorcalciumlsgg. 135. 540. Dissociation in Lsgg. 136. Ätherifikationsgeschwindigkeiten d. HF-Säure 136. Einw. v. Salzen auf Säuren 265. Endothermische Reaktionen verursacht durch mechanische Kraft 265. 715. 1109. Die Oxyde d. Elemente und das periodische Gesetz 266. Gefrierpunkt v. Legierungen in denen Thallium d. Lösungsmittel ist 266. 451. Neue chemische Theorie 266. Symstem d. Atomgewichte 313. Elektrolytische Dissociation d. W. 313. Eigentümliche Isomerieerscheinungen 314. Molekulargewicht d. Persulfate u. Permolybdate 314. Best. d. Gefrierpunktes v. verd. Lsgg. einiger Säuren 315. Löslichkeit v. Mischkrystallen 369. Theorie d. Fll. u. Gase 369. Graphochemisches Rechnen 369. 757. Kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Benzol 370. Einw. von Chlorwasserstoffs. auf Äthylalkohol 371. Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate 371. Dissociationskonstante d. W. und der Cyanwasserstoffs. 371. Einfl. der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Kohlenstoffverb. 372. Polymeres Thiophosgen 372. Anormale Vermehrung im Brechungsvermögen der phenylierten Basen 372. Lsgg. von Natriumsilikaten 372. — Molekularvolume einiger Borverbb. 372. 455. Isomere Thetine 378. Elektrolyse d. Alkalichloride 404. Zers. von Fll. in Berührung mit Kiesels. 405. Formen d. Strukturisomerie 406. Phasen und Bedingungen der chem. Rk. 451. Molekularformeln einiger Fll. 452. Einfl. d. Konst. organ. Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lsgg. zu bilden 453. Kritische Drucke in den homologen Reihen der organ. Chemie 454. Die Natur d. osmotischen Druckes 454. Theorie d. Lsgg. 539. Knicke der Hydrattheorie 540. Kryoskopie des Hydrates $H_2SO_4 . H_2O$ 540. Grundzüge der Stereochemie 540. 569. Löslichkeitsverminderung 544. Molekulargewichtsbest. an gelösten Substanzen 544. Chem. Symbole im Altertum und Mittelalter 545. Dampfspannkraftsmessungen 545. Affinität einiger unl. anorgan. Basen 546. Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemenge 546. Prüfung einiger neuen Gefrierpunktsbest. 547. Temperaturänderungen durch Berührung v. Fll. mit SiO_2 618. Leitfähigkeit d. Ameisens. 618. Stereochemisches 666. Farbe d. Ionen 710. Erörterung 711. Atomgewichte 711. Best. v. Gefrierpunktserniedrigungen 711. Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck 711. Polymerisation v. Fll. 712. Kritische Dichte 712. Bemerkung zu d. obigen Abhandlung v. Loomis 712. Affinitätsgröfsen d. Basen 713. 756. Affinitätsgröfsen d. Säuren 714. Spez. Gew. v. O, H u. N 716. Elektrolytische Wasserzers. 753. Elektrizitätsleitung durch Gase 753. Molekulardruck 753. Dichten gesättigter Dämpfe 754. Stöchiometrie d. Ionenbeweglichkeit 754. Photochem. Wirkung in Lösungen 756. Siedepunkt homologer Verbb. 757. Atomgewichtsbest. 809. 1110. Anw. d. Elektrizität zur Beobachtung d. Phasen gewisser chem. Reaktionen 809. Lichtbrechungs- u. Drehungsvermögen 809 Prioritätseinwendung gegen M. C. Lea 809. Stereochemie 809. Beziehungen zwischen der Zähigkeit und der chem. Natur v. Fll. 810. Chem. Affinität 852. Schmelzpunktsbest. bei Glühhitze 852. Oxydation u. chem. Eigenschaften der Gase 852. 946. Kritischer Koeffizient in bezug zur Formel $\frac{n-1}{d}$ 945. Verhütung d. Siedeverzuges 945. Wärmeausdehnung u. Kompressibilität v. Lsgg. 988. Hydrolyse v. Salzen 989. Löslichkeit d. sauren Kaliumtartrats bei Ggw. anderer Salze 989. Molekularrefraktion einiger organ. Verbb. 989. Multirotation der Zucker 990. Das zur Elektrolyse nötige Minimum der elektromotorischen Kraft 990. 991. Wasserstoffionabspaltung bei dem sauren Kaliumtartrat 990. Die Grenzen d. Elektrolyse 990. Dissociation d. Salzhydrate 991. Antwort an A. Combes 991. Reaktionsgeschwindigkeit in

nichthomogenen Systemen 992. Atomgewichte 993. 1045. Kapillarität 1041. Nomenklatur der organ. Chemie 1043. Dielektrizitätskonstante u. chem. Gleichgewicht 1043. Dissociationsspannungen 1043. Erwiderung 1043. Prioritätsreklamation 1043. Gegenseitige Löslichkeit d. Salze 1044. Verseifungsgeschwindigkeit d. Methylacetats 1044. Kinetische Bedeutung d. Dissipationsfunktion 1045. Molekulargewichtsbest. an festen Lsgg. 1045. Affinitätsgrößen einiger Derivv. v. d. Essigs. u. d. Propions. 1076. Gesättigte Lsgg. v. Magnesiumchlorid etc. 1106. Geschwindigkeit des Überganges von Aldoximen in Säurenitrile 1107. Dissociation von Kaliumtrijodid 1108. Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester 1108. Wärmeausdehnung einiger Lsgg. in Alkohol etc. 1108. Verh. d. Kohlens. bei d. kritischen Temperatur 1109. Umwandlung mechanischer Kraft in chem. Energie 1109. Schmelzbarkeit v. Salzgemengen 1110. Magnetische Rotation v. Derivv. d. Fettss. 1110.

Thermochemie.

Hydrierung geschlossener Ringe 6. Verbrennungswärme der wichtigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe 6. Thermische Unterss. über organ. Säuren 406. Wärmewert d. aliphatischen Säuren 618. Thermische Vorgänge bei der Bildung einiger Aminss. u. Nitrile 757.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsverss. 760. Elektrolyse d. Salzs. 947.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Ozon 6. App. zur Ozonerzeugung 368*. Flüssige atmosphärische Luft 573. Gewicht eines Liters normaler Luft 315. Herstammung d. Wasserstoffsuperoxyds d. atmosphärischen Luft 576.

Schwefel.

Verb. v. Schwefels. mit W. 455. 853. Die Säure S_4O_6 667. Elektrolyse ammoniakalischer Sulfitlsgg. 948. Best. d. Stärke der Schwefels. 1139. Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels 1139.

Selen.

Verb. v. H und Se in einem ungleich erwärmten Raum 406.

Chlor.

Einw. v. HCl auf Kaliumchlorat 137, Entwicklung v. Cl beim Erhitzen v. Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd 576. 814.

Jod.

Zers. des Jodwasserstoffgases in der Hitze 577.

Brom.

Fluor.

Unterss. über wasserfreie u. krystallisierte Fluoride 994.

Stickstoff.

Zers. der salpetrigen Säure in Lsgg. von Salpeters. 7. Darst. v. Stickstoffoxydul 61*. Hyponitrite 137. Reaktion zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit 406. Einw. v. Säurechloriden auf Nitrate 406. Verbb. d. Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen 578. Best. der sekundären N-haltigen Produkte, welche bei d. Verbrennung in d. Luft entstehen 814. Stickoxydulhydrat 814. Darst. v. Nitriten 853. Darst. d. freien Hydroxylamins 948. Anorgan. Halogenstickstoffe 949. Natur d. Stickstoffs 1073. Dichte d. N 1139.

Phosphor.

Darst. v. Phosphor 61*. 407. 668. Alkaliorthophosphate 193. Sulfophosphüre 579. Diamidophosphors. und Diamidotrihydroxylphosphors. 667. Monamidophosphors. 814.

Arsen.

Einw. d. sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze 1046.

Antimon.

Baryt-Brechweinstein 138.

Kohlenstoff.

Neues Kohlenstoffsulfid 407. Darst. von Tetrachlorkohlenstoff 805*. Einw. von trockenem NH_3 auf CO_2 815. Kohlenstofftetrajodid, -bromid u. -chlorid 1140.

Cyan.

Borkohlenstoff 815.

Kiesel.

Carborundum 7. Lithiumfluorid 315. Carborundum 815.

Wasserstoff.

Wasserstoff, Atomgewicht 138. Vork. des Wasserstoffhyperoxyds in d. atmosphärischen Luft 316. Gehalt d. Regenw. an Chlor 316. Darst. von Kohlenstofftetrabromid 579. Wasserstoffhyperoxyd 853.

Metalle.

Allgemeines.

Verh. d. Wasserstoffs zu Metallen 10. Aufnahme u. Bindung d. Hydratw. der anorgan. Salze 138. Occlusion v. Gasen in Metalloxyden 267. Schmelzbarkeit isomorpher Gemenge einiger Doppelcarbonate 668. Abscheidung d. Metalle aus verdünnten Lsgg. 717. Beständigkeit d. Oxyde 717. 853. Verh. d. beständigeren Oxyde in hoher Temperatur 717. 853. Polieren als Mittel zum Studium d. Struktur d. Metalle 950. Einw. konzentrierter Säuren auf Metalle in Berührung m. W. 1073. Einw. v. W. auf Metalle 1141.

Kalium.

Verh. d. K-Na-Legierung zu trockenem Sauerstoff 316. Kaliumdoppelsalze d. Unterphosphors. 816. Kalium-Doppelsalz d. Arsenigs. und Schwefels. 816. Die Amide d. Na, K u. Li 819. Einw. v. N, N_2O u. NO_2 auf K- und Na-Ammonium 853. Dichten v. Lsgg. v. Kalium- und Natriumhydrat 853. Dimorphismus d. Kaliumfluorborats 1047. Oxydation d. Alkalimetalle 1141.

Natrium.

Einw. v. Natrium auf W. 193. Natriumsesquicarbonat 268. Verh. v. Schwefel u. d. Halogene gg. neutrales Natriumpyrophosphat 316. Zers. v. Natriumdioxyd durch Aluminium 408. Anw. d. Natriumsilikats 456. Wasserstoffsuperoxyd 579. Verh. d. Natriumsuperoxyds gg. Säuren 855. Natriumsuperoxyd 1047. Natriumstickstoff 1074. Verh. d. Natriumsuperoxyds gg. Jod u. Bleioxyd 1141.

Ammonium.

Verh. d. Salmiaks bei d. Temperatur des Wasserbades 10.

Thallium.

Graphit 268. Thalliumhypophosphate 819.

Cäsium.

Doppelchloride, Bromide u. Jodide von Cäsium u. Kadmium 10. Cäsium-Kupferchloride 11. Doppelchloride, Bromide Jodide v. Cäsium u. Zink u. v. Cäsium u. Magnesium 11. Cäsium-Kupferchlorüre 12. Cäsium-Kupferbromide 12.

Rubidium.

Salze d. Rubidiums 668.

Lithium.

Darst. d. metallischen Li 138.

Calcium.

Einw. v. Cl auf Kalk 139. 456. Calciumcarbid 719. Einw. v. W. auf Dicalciumphosphat 950.

Barium.

Atomgewicht d. Bariums 719. 819. 950 Barium- u. Strontiumcarbid 856.

Magnesium.

Spez. Gew. d. geschmolzenen MgO 720. Krystallisiertes, neutrales Magnesiumcarbonat 856.

Aluminium.

Ultramarin 12.

Cer und seltene Metalle.

Thorium-Verbb. 13. Cerdichromat 408. Verbb. d. Thonerde mit Phosphors. und Vanadins. 819. Berichtigung 820.

Zirkon.

Trennung d. Thoriums v. d. seltenen Erden d. Cer- u. Yttriumgruppe 720. Reinigung d. Thoroxyds 720. Schwefelverbb. des Thoriums 721.

Chrom.

Phosphochromate 456.

Eisen.

Veränderung d. Eisens durch eine dauernde Deformation in der Kälte 139. Darst. v. Ferricyansalzen 139. Wrkg. d. Kohlenoxyds auf fein verteiltes Eisen u. Mangan 194. Einw. v. Ferrisalzen auf Jodide 194. Einw. v. Eisenchlorid auf Jodkalium u. Jodwasserstoff 194. 408. Allotropische Umwandlung d. Eisens in d. Wärme 670. Molekulargewicht d. Eisenchlorids 820.

Zink.

Kolloidales Zinksulfid 1048.

Mangan.

Oxydationsstufe d. Mangans 1142.

Kobalt.

Oxydation v. Kobaltokaliumcyanid 196.

Nickel.

Einw. v. Reduktionsmitteln auf Nicolokaliumcyanid 196. Kritische Präparatenstudien 197. Ni-Fe-Legierungen 721.

Gold.

Doppelchloride d. Goldes mit d. Alkalimetallen 409. Erstarrungspunkt von Tripellegierungen 410. Chloraurat des Silbers 721. Ursprung des moosförmigen Goldes 857. Krystallisation v. Gold 951.

Platin.

Einw. d. Wärme auf Doppelnitrite d. Pt-Gruppe 671. Platosooxalylverbb. 722. Platinproduktion Rufslands 1074.

Palladium etc.

Atomgewicht des Pd 579.

Blei.

Kolloïdales Bleichlorid 317. Fluoplumbate 1048.

Silber.

Verh. v. Silber gg. Halb-Schwefelsilber 13. Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen 189. Einw. v. $HgCl_2$ auf Silber 317. Nascierendes Silber 1074.

Quecksilber.

Sublimation d. roten u. gelben Quecksilberjodids 140. Molekulargewicht d. Mercuronitrats 140. Quecksilberjodür 410. Fabrikation v. Kalomel in Japan 722. Löslichkeit d. Na-Hg-Chloride in Essigäther 857. Quecksilbersulfür 1048.

Kupfer.

Verh. d. geschmolzenen Kupfers gg. Grubengas 14. Best. d. Atomgewichts d. Kupfers 14. Cupriammonium-Doppelsalze 198. 410. Hydrogel u. krystallinisches Hydrat d. Kupferoxyds 410. Kupfer aus d. alten Ägypten 951. Langsame Veränderung kupferner Gegenstände 952. Kupferlegierungen 994. Kupferbromid 1074.

Molybdän.

Komplexe Säuren d. Mo mit Ti u. Zr 140. Regeneration d. Molybdäns. 411. Krystallform des Thalliumfluooxymolybdats 456. Thalliumfluooxymolybdat etc. 456. Verbb. v. Molybdändioxyd u. -disulfid mit alkalischen Cyaniden 952. Ein neues Element? 1143.

Vanad.

Komplexe Säuren 457. 723. 724.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Hydrierungsmethode durch Natrium und Alkohol 372. Elektrochemische Versuche 580.

Krystallographie.

Krystallbestimmung 1075.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Hydratation d. Acetylens 671. Metallderivv. d. Acetylens 761.
Einw. d. Wärme auf Äthylen 725. Verh. d. Chloranhydride d. Säuren zu den Äthylenkohlenwassenstoffen 1017. Oxy-

dation einiger ungesättigter bromierter Kohlenwasserstoffe 1018. Isomere Propylene u. deren Sulfate 1075. Hydratation d. Allylens 1075. Fraktionierte Destillation 1076.
Einw. v. $AlCl_3$ auf Heptylchlorid 65. 1018. Einw. v. Brom auf Diallyl 622.
Nitromethan und seine Homologen 141. Dinitromethan 268. Substitution in der aliphatischen Reihe 622. Darst. v. Bromoform 671.

Alkohole.

Chlorirung d. Äthylalkohols 14.
Äthylallylcarbinol 580. Methyl-2-Pentansäure-5 672.
Sekundäre Allylalkohole 995.
Vitin 319. Darst. v. Pentadecylalkohol aus Palmitins. 672.
Synthese mehrwertiger Alkohole durch Formaldehyd 269.
Elektrolytische Oxydation v. Glycerin 199.
Mehrwertige Alkohole 1018.

Säuren.

Pyrolyse organ. Säuren 580. Elektrolyse substituierter organ. Säuren 727.
Darst. von blauem Kupferacetat 141. Dichloressigs. 1143.
Dibrompropions. 820. Darst. von Äthylnitrosopropionat 889. Rk. von Bromopropionat 889.
Ester d. natürl. Naphtenss. 623.
Löslichkeit d. önanthylsauren Silbers, Calciums u. Bariums 318.
Stickstoffhaltige Derivv. d. höheren Fettss. 142. Oxydative Spaltung d. Fettsäuren 1143.
Dinitroalkylss. 547.
Stereoisomere α-Methyl-β-chlorcrotonss. 889.
Oxybehens. 14. Oxydation u. Konst. der Erukas. 14. Darst. d. Korks. 269. Anhydride der Kork-, Azelain- u. Sebacinsäure 1144.
Konst. d. Stearolsäure 372. Spaltung der Behenols. 373.
Konst. d. Türkischrotöles 821.
Bildg. v. isomeren Milchss. durch Mikroben 411.
Derivv. d. δ-Oxycaprons. 673.
Oxydation d. fetten Öle 199. Oxybrassidinsäure 728.
Oxals. 953. Einw. des Lichtes auf Oxals. 1144.
Darst. d. Glyoxyls. 673.
Bildg. v. Alloss. u. über Allofurfuracryls. 458. β-Oxalkylbenzylmalonsäuren 458.
Kohlendioxydabspaltung bei den alkylsubstituierten Malonss. 1076.
Wassergehalt d. Calciumsalze v. Bernsteinsäure u. Methyläthylessigs. 319. Analogen d. Ketipinsäureesters 995. Einw. d. Acetanhydrids auf Bernsteins. 1018. Stereoisomere Butantetracarbonss. 1077. Isobernsteins. u. Isoäpfels. 1144.
Oxydation d. Diallyloxals. mit Kaliumpermanganat 65.
Suberon 459. Einw. v. salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester 728.
β-2-Dimethylglutars. 1078.
Umwandlung der Citracons. in Mesacons. 1078.
Cis-Glutacons. 890.
Butyl-, Heptyl- u. Oktyl-Glycerinsäureester 66. 412. Ester d. Diacetylglycerins. 66. 412.
Bildg. v. Brenztraubens. 890.
Ester d. Oxalessigs. 14.
Drehungsvermögen weinsaurer Salze 269. Löslichkeit v. Metalloxyden 761. Tetrasubstituierte Weinsäureäther 890. Weinsäureäther 996.
Zers. der Weins. u. Citronens. durch das Sonnenlicht 858.
Konfiguration d. Rhamnose und Galaktose 548. Oxydation d. Zuckers. u. Schleimsäure 549. Crotonlaktone u. Mucobromsäure 858. 953. Propionylierter Schleimsäureester 1079.

Äther.

Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthyljodid und Äthylsulfid 459. Organische Fluorverbb. d. Fettreihe 580.
Verss. mit Äther 1145.
Darst. d. Salpetersäuremethylesters 623.
Addition v. Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäther zu d. Äthern ungesättigter Säuren 373. Eintritt der Halogene in d. Molekül des Acetessigesters 489. Chlorierte und bromierte Acetessigester 490. Merkwürdige intramolekulare Umlagerung 581. Konst. d. Acetessigesters 762. Derivate des Cyanessigesters 822. Reduktion des Diazoessigesters 859. Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters u. seiner Derivv. 860. Einw. v. Diazobenzolchlorid auf Cyanessigäthylester 1019. Phenyloxalessigester u. Phenylmalons. 1020. Natriumäthylacetacetat 1020. Konst. des Diacetbernsteinsäureesters 1146. Acetessiganilid 1148. Verh. des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen 1148.
Fette u. Öle 67. Unters. des Butterfettes 142. Abnormer Schmelzpunkt 200. Samen der Kaffeefrucht 200. Ein krystallisierter Bestandteil der Früchte von Picramnia Camboita Engl. 320. Gebundene Fettss. im Lanolin 374. Polymeres Epichlorhydrin 1021. Öl d. Samen v. Bilsenkraut 1048. Acetin 1150.

Aldehyde.

Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpeters. 67.
Amidoacetaldehyd 412.
Hydraxidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal) 413. Kondensation d. Isovaleraldehyds mit Aceton 459. Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd 491. Darst. von Valeraldehyd 891. Butylchloral 1021.
Isomerie der Aldoxime 763. Formaldoxim 1021.

Ketone.

Fette Amidoketone 997.
Einw. v. Na auf Aceton 69. 201. Einw. v. CS_2 auf Acetylaceton 142.
Kondensationsprodd. der β-Diketone mit Harnstoff, Guanidin u. Thioharnstoff 72. Oxymethylenderivv. des Acetessigäthers, d. Acetylacetons u. d. Malonsäureäthers 142. Natürl., nicht gesättigtes Aceton 1080.

Schwefelverbindungen.

Geschwindigkeit der Bildg. von Triäthylsulfinjodid 763.
Metallderivv. d. Acetylens 15. Darst. des Bleitriäthyls 72. Zusammengesetzte Metallbasen 460. 671. Metallderivate des Acetylens 549. 761.

Amine, Amide, Imide, Phosphine etc.

Trimethylamin 16. Nitrite einiger Amine 18. Darst. v. Methylamin 19. Einw. v. Äthylenbromid etc. auf Trimethylamin 320. Thermische Konstanten einiger mehratomigen Basen 462. Harnstoffderivate des Diacetonamins 493. Einw. der salpetrigen Säure auf Trimethylendiamin 624. Einw. d. salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin u. Trimethylendiamin 624. Ureïde v. α-Ketonalkoholen 674. Einw. d. Äthylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren 1022. Einw. v. Äthylendiamin auf Dicarbonss. 1023. Einw. von Hydroxylamin u. Äthoxylamin auf Oxaläther 1048.
Citrazins. 201. 462.
Ein Sulfat d. Oxamids 1023.
Ein Homologes d. Asparagins 462. Derivv. d. Glutamins. 463. Inaktive Glutamins. 674. Einw. v. Methyljodid auf Dimethylasparagin 822. Konst. des Glykokolls 1150. 1151.
Darst. v. Jodderivv. d. Succinimids 1069*.
Methylenamidoacetonitril 413. Acetonitrile 763.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Pentamethylen- u. Hexamethylencarbons. Hexahydrobenzoës. u. Azelaïnsäure 374. Jodwismutverbb. d. Hexamethylenamins 414. Ringbildung aus Kohlenstoffketten 414. Tetramethyläthylennitrosochlorid 581. Derivv. d. Tetramethylens 1023.

Furfuran.

Brechungsvermögen d. Furanalkohols der Brenzschleims. u. ihres Äthers 764.

Pyrrol.

Darst. v. Pyrazolonderivv. 61*. Bildg. v. Pyrrolderivv. aus Akonitsäure 143. 464. Pyrazolidon 270. Verh. ungesättigter Basen gg. Chlorwasserstoff 415. Salze d. Dehydracets. 549. 1-Phenylpyrazolon 581. Überführung d. Pyrrols in Indol 675. Pyrazolreihe 861. Umlagerung v. Ketazinen in Pyrazoline 891. Pyrazolonreaktionen 892. Pyrazolone aus Phenylpropiols. 892. Pyrazolonderivv. aus Dehydracets. u. Cumalins. 893. Einw. v. Diazoessigester auf ungesättigte Säureester 893. (5)-Phenylpyrazolin 893. Isomere (n)-Phenylpyrazolone 894. 1024. Sulfophenyl- u. Oxyphenylpyrazole 954. Nomenklatur der Pyrazolone 955. (5)-Methylpyrazol 955. (3.5)-Dimethylpyrazol 1024. Pyrazine 1024. Pyrazolon aus β-Aldoximessigs. 1024. Konst. d. Phenylpyrazolone 1024.

Thiophen.

Spaltungen in d. Thiophenreihe 20. Bildg. von Dithiënylderivv. aus Thiophen 416. Einw. v. Schwefelsäure auf Monochlorthiophen 417. Sulfonierung d. Thiophens 729. Thiazole 998. Brechungsvermögen d. O, S u. N in heterocyklischen Kernen 1080.

Kohlehydrate.

Abbau d. Stärke 22. Stärke 321. Trocknung der Stärke 417. Erwiderung 464. Fixation v. Jod durch Stärke 895.
Einw. v. Basen auf Glucosen 20. Phloridzinzucker 22. Krystallisierte Ammoniakderivate v. Kohlehydraten 73. 374. Spontaner Übergang des Pilzzuckers in Stärke 73. Glucoside der Alkohole 73. Isomaltose 143. Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen 201. Kohlehydrate in d. Frucht d. Kentucky'schen Kaffeestrauches 201. Eine aus Äpfelpektin entstehende Zuckerart 270. Raffinose 321. Rohrzucker aus d. Wurzel von Scopolia carniolica 321. Isomaltose 321. Trehalose 322. Kleinere Mitteilungen 322. Pentacetate d. Glykose 375. Isozuckers. 376. Glucosamin 377. Isomaltose und Amyloine 417. Phloroglucit 582. Die präexistierenden Kohlehydrate des Malzes 675. Verbb. der

Zuckerarten mit den Merkaptanen 729. Maltol 863. Pentosane in Pflanzen 863. Pentosen im Boden 864. Trehalose des Champignons 998.
Kunst- u. Naturgummi 464. Kohlehydrate d. Hefe 624. Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika 675. Zus. d. lösl. Gummi 822. Lsg. d. indischen Gummi durch H_2O_2 823. Hefegummi 864. Gummi u. Senegal-Gummi 895.
Ein im Steinpilz enthaltenes Kohlehydrat 322.
Chemie d. Pflanzenfasern, Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen 23. Lösungsmittel der Cellulose 864. Oxycellulosen 1080. Natürl. Oxycellulosen 1152.

Cyanderivate.

Phosphorcyanwasserstoffs. 864. Krystallform d. Kaliumisocyanates 895. Darst. v. Cyaniden 955. Darst. v. Cyanverbb. 1070*.
Rhodanammon, Sulfocarbamid u. Thiosinamin 896.
Einw. v. Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid 676.
Guanidinderivv. zweibasischer Säuren 23. Triazolderivate aus Amidoguanidin 23. Ringbildg. bei organ. stickstoffhaltigen Verbb. 377. Amidoguanidin mit Zuckerarten 998. Guanidin 1025.

Kohlensäurederivate.

Einw. v. PCl_5 auf Urethane 494.
Nomenklatur d. Verbb. d. Harnsäuregruppe 74. Neue Darstellungsmethode d. substituierten Harnstoffe 322.
Thioharnstoffe 24.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Darst. aromatischer Sulfoss. in Ggw. von Infusorienerde 368*.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. d. Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe 417. Neue Bildungsweise d. Jodidchloride 418. Wirkg. der Salpeters. auf d. aromatischen Kohlenwasserstoffe 464.
Einw. v. Natriumalkoholaten auf Tribromtrinitrobenzol 201. Konst. des Benzols 202. 496. 1025. Struktur d. Azobenzols 466. Einw. v. W. auf Tribromtrinitrobenzol u. Tribromdinitrobenzol 495. Trianilidodinitrobenzol 495. Erklärung der Molekularstruktur d. Benzols 495. Einw. v. Benzolsulfons. auf KJ 764. Verh. d. Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbb. 1027. Benzolkern 1049.
Einw. v. Br auf p-Xylol 729.
Derivv. d. Mesitylens u. die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile 729. Hydrogenisation d. Normalpropylbenzols u. d. Pentabrompropylbenzol 1028.
Gefärbte u. ungefärbte Derivv. des zwei- oder dreifach phenylierten Methans 731. Darst. v. künstl. Moschus 806*.
p-Amidotriphenylmethan 270.

Phenole.

Überführung v. o-Diketochloriden in gechlorte Keto-R-pentene 677. Einw. v. Sulfurylchlorid auf Phenole 1081.
Verb. v. KW-stoffen mit Pikrinsäure etc. 143. 418. Verbb. der Pikrins. mit den Phenolen 323. Einw. v. Chlor auf Phenole 677. Einw. v. Chlor auf Diamine 679.
Äthylphenole 625.
Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivv. 956. 1081.
Konst. d. Polythymochinons 956.
Darst. hochmolekularer Säureester des Kreosots, Guajakols und Kreosols 61*. Darst. v. Aldehydoguajakolcarbonsäure 61*. Guajakol 466. Darst. von Kohlensäureestern des Brenzkatechins 805*. Einwrkg. d. Halogene auf Homobrenzkatechin 956.
Dihydroresorcin 498.
Thermischer Wert d. Funktionen d. Orcins 500.
Darst. v. Jodkresolen 806*.
Konst. d. Cotoins 550.

Alkohole.

p-Dimethylamidobenzylalkohol 896. Derivate d. o-Amidobenzylalkohols 1028.

Äther.

Einw. v. Natrium auf γ-Brompropylphenyläther 270. Hexamethylendibromid 466.
Derivv. d. Phenokolls, p-Amidophenetols u. des Anisidins 418. Guajakolglykols. 732. Darst. gemischter Schwefelsäureester 806*.
Konst. d. Alkaliverbb. d. Phenolphtaleïns 378. Kondensation des Phtalids mit Phenol 732.

Aldehyde.

Thioverbb. v. Aldehyden der aromatischen Reihe 74.
Darst. v. Vanillin 368*. Verb. d. Pikrinsäure mit Anetol 1029.

Säuren.

Ein seltsames Gesetz bei d. Esterbildg. 625.
Vermeintliches Mifsverständnis 24. Darst. d. Jodosobenzoës. 61*. Abkömmlinge d.

s-Disulfobenzoës. (1 : 3 : 5) 323. Stärke d. o-Sulfobenzoës. 324. Darst. der Tribrombenzoës. 625. Geruch d. Benzoës. 679. Isomerie d. Nitrobenzoësäuren 679. 733.
Diphenylmaleïnsäureanhydrid 24.
Krystallform einiger aromatischer Sulfone d. Butters. 896.
Darst. chlor-, bezw. bromhaltiger i-Dithiosalicylss. 62*. Darst. von Amidoalkylsalicylss. u. Acetamidoalkylsalicylss. 62*. Hexahydrosalicyls. 144. Berichtigung 582. Na-Borsalicylat 679. Darst. von Salicyls. 1070*.
Darst. v. p-Brom-m-oxybenzoës. 61*.
Norbemipins. 582. Diazobenzols. 583.
Gerbstoff d. Theeblätter 204.
m-Phenylendiessigsäure 25. Zerlegung d. Phenyldibrombutters. 897.
Einwrkg. d. Schwefels. auf Holzkohle 467. Melliths. 625. Einw. v. Schwefels. auf Kohle 1081.

Ketone.

Veilchenaroma 25. Darst. v. Halogen- u. Amidoacetophenonderivv. 62*. Einw. v. Halogenketonen auf Thioharnstoff und Ammoniumthiocarbamat 144. Formazylmethylketon 145. Formazylphenylketon 145. Einw. von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester u. Ketone 419. Isomerien bei d. 1.3-Triketonen 420. Formoine 765. Aromatische Tetraketone 765. Reindarstellung d. Irisaromas (Irons) 806*. Dareines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Ionon 807*. Tanaceton 891. Einw. d. Salpeters. auf Aldehyde und Ketone 898. p-Amidoacetophenon u. p-Amidophenyläthylalkohol 899. Cyanacetophenon 1028. Darst. v. Derivv. d. Δ_2-Keto-R-hexens 1070*.

Schwefelderivate.

Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid 145. Darst. d. Äthyläthers 146. Sulfonsäureester 146. Oximidosulfonate 1029.

Metallorganische.

Organ. Quecksilberverbb. 501. 502. Konst. d. Merkuriphenylamins 501. Aromatische Borverbb. 502. Nitrierte Phenylarsenverbb. 504. Betaïn u. Cholin des Triphenylphosphins 505.

Amine, Amide, Imide etc.

Trennung primärer v. sekundären u. tertiären Aminbasen 62*. Auramine 204. Diacetylderivv. einiger Amine d. aromatischen Reihe 420. Einw. v. Benzylamin auf Chloressigsäureäthyläther 550. 767. Kondensationsprodd. aus Benzylamin u. aromatischen Aldehyden 550. 767. Einw. aromatischer Aldehyde auf para-substituierte Aniline 680. Einw. v. Benzil auf Benzylamin 733. Wein- u. Citronensäurederivv. d. Benzylamins 1030.
Nitrierung d. Anilins 680. o-Dibromanilin 823.
Derivv. d. 1-Amino-2,2-dimethylbutans 25. Neue Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine 26. Reduktion v. Dinitrokörpern in alkalischer Lsg. 26. Einw. v. Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin 76. Oxydation d. p-Toluidins 76. 421. Konst. v. Barsilowsky's Base 146. Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 147. Oxydation von Aminbasen mit Natriumsuperoxyd 272. Jodoniumbasen 625. Einw. v. salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol 899. o-Anisidin 900.
Bromderivv. des m-Phenylendiamins 422. Harnstoffderivv. d. Paraphenylendiamins 585. Oxydation d. Phenylendiamins 680.
Konst. d. Fuchsine 77. Aurin 900. Blaufärbung d. Leukoauramins durch Säuren 901. Konst. d. Triphenylmethanfarbstoffe 1031.
p-Amidophenol 26. Amidierte Amidinbasen 27. Darst. v. Äthoxyamidoacetylcymidin u. dessen Salzen 63*. Isobutenylphenylenamidin 272. Rkk. d. o-Tolidins 733. 823. Neue Synthesen von Diketochinazolin 1052. Diketochinazoline 1053.
Derivv. d. Triazols 147. Oxy- und Thiobiazolonderivv. 147. Derivv. des 2-(n)-Phenylindazols 422. Einw. v. Phenyl-i-cyanat auf organ. Aminoss. 998.
Diformazyl 272. Alkylamidothiazole und deren Isomere 378. Bildungsweisen der Formazylverbb. 585. Oxydation d. Formazylverbb. 585. Synthese d. Basen der Pyrazolgruppe 586.
Einw. v. Thionyl-, Phtalyl- und Succinylchlorid auf Derivv. d. Phenylhydrazins 27. Einw. v. Isocyanphenylchlorid auf Derivv. d. Phenylhydrazins 147. β-Phenylpropylamin 148. Konst. d. Dicyanphenylhydrazins 379. Hydrazide der Kohlens. u. d. geschwefelten Kohlenss. 422. Einwrkg. von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin 423. Succinylbernsteinester u. Hydrazinhydrat 627. Derivate d. Benzolsulfamids und -hydrazins 734. Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril 767. Säureimide u. Hydrazinhydrat 767. Tertiäre u. quaternäre aromatische Hydrazine 768. Einwrkg. von Pikrylchlorid auf Hydrazen 823. Hydrazi- u. Azocarbonester 864. Bildg. v. Hydroxamss. aus Säureäthern 865. Einw. d. Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton

und auf Acetonoxals. 957. Einw. von Hydrazin auf Imidoäther 999.
Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Benzoësäuresulfinid 28.
Thiosulfoss. u. Sulfinss. 768.
Homologe d. Gallanilids 28. Wismutgallanilid 78. Gallanilid 78. Darstellung diacidylierter Anilide 148. Phenolphtaleïnanilid und Orcinphtaleïnanilid 273. Diacetanilid 423. Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin 734. Diacidanilide 735. Dibromgallanilid 735. Darstellung eines neuen Deriv. des Amidocrotonsäureanilids 807*. Blaue Lacke vom Dibromgallanilid 1152.
Azimidotoluol 28. Modifikation d. β-Carbodiphenylimids u. β-Carbodi-p-tolylimids 273. Vers. einiger substituierter Diazobenzolimide 467. Benzoyl-Haloidamide 865. Darst. von p-Äthoxyphenylsuccinimid u. von p-Methoxyphenylsuccinimid 1070*. Darst. v. Aminbasen der Fettreihe 1071*.
Einw. v. Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile 148. Bildungsweise des Nitrosobenzols 1052. Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazoss. u. Isodiazokörpern 1052.
Einw. v. Aldehyden auf Nitrosokörper 735. Einw. v. Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbb. 958. 1031. Reduktion des Isonitrosoessigesters 1081.
Diazosulfide 28. Einw. von Br auf Azobenzol 28. Phenylendiazosulfid 30. Homologe d. Phenylendiazosulfids 31. Substitutionsprodd. d. Phenylendiazosulfids 32. Naphtylendiazosulfid 33. Lapachol 149. 423. Bromlapachol 205. 468. Dinitroterephtalss. 271. Jodosoterephtals. 271. Isomerie in d. Azoreihe 273. Einw. v. Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubens. u. das Phenylhydrazon d. letzteren 381. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan 382. Benzenylamidoxim 382. Synthese v. Lapachol 384. Einw. von Diazobenzol auf Acetondicarbons. 506. Diazoverbb. und Nitrosamine 627. Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern 736. Aromatische Diazoverbb. u. Nitrosamine 770. p-Nitrodiazobenzol 770. Aromatische Bisdiazoverbb. 771. Einw. von Ammoniak auf Diazobenzol 901. Diazo- u. Isodiazoverbb. 902. Zus. v. Diazoverbb. 959. Einw. v. Nitrosylchlorid auf Amidoderivv. 1031.
Triazol- u. Tetrazolverbb. 34. Triazol- u. Triazinderivv. 34. Einw. v. Benzylamin auf Phenacylbromid 78. 424. Abkömmlinge des Thiosemicarbazids 149. 736. Azimide 273. Semicarbazid 424. Oxazine Eurhodine 681. Umlagerung v. Säureaziden, $R.CON_3$, in Derivv. alkylierter Amine 866. Konst. der Carbizine 867. Darst. v. Homologen d. Pyrazins 1071*.
n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine 424. Neue Klasse jodhaltiger organ. Basen 550. Phosphazobenzolchlorid 682.
Bildung von Indoxazenderivaten 79. 425. Aldoxime 149. α-Benzaldoxim 383. Synthese d. Dioxims d. Oxanilids 424. Reduktionsversuche mit Benzildioxim 468. Isomerie der beiden Benzoyläther und Methyläther d. Chlorchinon-meta-oxims 506. Umlagerung v. Oximidoverbb. in Amide 586. Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl 1053.

Cyanderivate.

Einw. v. Säuren u. Säureanhydriden auf Senföle 149. o-Cyanbenzylcyanid 902.

Kohlensäurederivate.

Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikramins. 34. Berichtigung 384. Benzylthioharnstoff 384. Chinazolinreihe 425. Neue Oxyphenylurethane 468. Dulcin 771. Einw. v. Harnstoff auf Chinon 773. Darst. v. p-Phenetolcarbamid 807*. 1071*. Benzalbiuretamidocrotonäther u. Benzalbiuret 823. Alkylisoharnstoffe 903. Ureïde d. Phenyloxamäthans 960. Darst. der Benzoylverbb. d. p-Oxyphenylurethane od. deren Äther 1071*.

Styrolgruppe.

Verh. v. Zimmtsäuredichlorid gg. Mikrophyten 586. Zerlegung d. Zimmtsäuredibromids 903. Optisch-aktives Zimmtsäuredichlorid 904.
Oxy-β-Phenylcumarine 150. Neue Synthese d. Cumarons 274. Ein Isomeres des Fraxetins 507. Kresolcumarin 738.

Diphenylgruppe.

Darst. v. sulfonsauren Alkalisalzen 448*.
Alkylderivv. d. Benzoïns 35. Stereo-isomere Hydrazone d. Benzoïns 773.
Carbonss. d. Benzilhydrazone 1082.
Indoxazengruppe 35.
Diketohydrinden 36. Umwandlung von α-Hydrindonoxim in Hydrocarbostyril 150.
Synthese v. Inden, Hydrinden und deren Derivv. 552.

Indiggruppe.

α- u. β-Naphtalin-Indigo 37. Indigo-Unterss. 1000.
Umlagerungen v. Phtalidderivv. in Abkömmlinge d. α-γ-Diketohydrindens 37. Darst. v. α-β-Diphenylindolen 80. Oxydation hydrierter Indole 905.

Terpene und Campher.

Untersa. über die Oxydationsprodd. des Terpentins 426.
Verbb. d. Citral-(Geranial-)reihe 151. Ortsbest. in d. Terpenreihe 152. 587. 905. Isomerien innerhalb d. Terpenreihe 274. Phosphorderivv. d. Camphens 469. Terpene u. ätherische Öle 1031.
Campholen 507. Derivv. d. Camphens 1034.
Neue Reihe v. Prodd. d. Camphergruppe 37. Derivv. d. Cyancamphers und des Camphocarbonsäureäthers 37. Campholamin u. Champhelalkohol 153. Campholalkohol 153. Konst. d. Camphers 324. Stereoisomerien in d. Campherreihe 629. Optische Isomerie d. Körper mit geschlossener Kette 631. Zwei isomere Methylcyancampher 867.
Derivv. d. Camphers. 552. Camphers. 906. Einw. v. K_2O auf Camphers. 1082.
Die acyklischen Isomeren d. Borneols 80. 205. Isoborneol 384. Synthetische Borneole 470.

Naphtalingruppe.

Thionaphten 155.
Festigkeitsverhältnisse einiger Sulfonaphtalinderivv. 324. Naphtyljodidchloride u. Monojodosonaphtaline 738. Chemie d. Naphtalins 774.
β-Naphtolcarbons. 81. Konst. d. β-Naphtolcarbons. vom Schmelzp. 216° 275. 1.2-Amidonaphtol-4-monosulfos. 426.
Nitro-β-naphtochinon 738.
Umwandlung v. o- in p- und v. p- in o-Derivv. d. Chinons 384. Naphtochinonchlorimide 508. Einw. v. Chorkalk u. von unterchloriger Säure auf Chinone 774.
Synthese d. α-Alkyl-β-naphtocinchoninss. 589.
Die isomeren Oktonaphtenss. 623. 683.
2.3-Oxynaphtoës. 155.
α-Dinaphtalidocitronens. 1152.
Naphtolätherderivv. 684. 1054.
Abkömmlinge des α-Naphtylamins 868. 2.3-Naphtylendiamin 906.

Phenanthren, Anthracen etc.

Dihydroanthrol u. Dihydroanthramin 276.
Phenonaphtacridon 38.
Bildg. v. Truxen 81. Synthesen d. Acridinreihe u. über 2.7-Phenylamidonaphtol 276. Chrysen u. Chrysofluoren 960. Dinitrochrysin 1001. Santonin 277. Santonon 277.
Ruberythrins. 554. 775. Konst. d. Rubiadins 554. 775. Monoalkyläther des Alizarins 555.
Unters. d. isomeren Naphtalinderivv. 553.

Pyridingruppe.

Synthese d. β-Pipecolins 38. Einw. von Ammoniak auf (6)-Äthoxyl-(α)-pronod. 6-Äthoxylcumalin-3.5-Dicarbonsäureäthylester 155. Oxydation d. Piperidins u. d. α-Pipecolins 278. Einw. v. Choral auf Aldehydcollidin 427. Einw. v. Benzaldehyd auf s-Trimethylpyridin 427. Darst. v. Piperazin 448*. 807*. 1071*. Umwandlung d. Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbons. 632. Amidopyridincarbonss. 907. Derivv. d. Picolins. 1054. Additionsprodd. v. Pyridin mit Monochloraceton 1152.

Chinolingruppe.

Jodmethylat d. Methyltetrahydroisochinolins 156. Chinazolin-Synthesen 205. Spaltung v. β-Pipecolin u. Tetrahydrochinaldin 385. m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfons. 385. Saures Kupfersalz d. Chinolins. 387. Halogenalkylate d. Chinins. 428. Synthese d. Isocumarins u. einiger Abkömmlinge d. Isochinolins 508. Darst. v. m-Chlor- und m-Brom-o-oxychinolin-anasulfos. 808*. Konservierungs- u. Desinfektionsmittel a. Oxychinolin, Schwefels. u. Phenol 808*. Darst. d. m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfons. 808*. Oxydation hydrierter Chinoline 908. γ-p-Oxyphenylchinolin 960. Oktohydro-1.8-naphtyridin 1001. p-Chlorchinol 1034. Dihydrochinoline 1035. Darst. v. Isochinolinderivv. 1071*. Alkylat-Derivv. d. Isochinolins 1153.

Weniger bekannte Körper.

Datiscin 39. Konst. d. Glucose und der Glucoside 325. Eurybin 470. Ein i. d. Rebenblättern vorkommender Farbstoff 633. Natürl. Zuckerarten 1036. Einw. v. Brom auf Datiscetin 1036. Scammoniumharz 1154.
Thymin 40. Cathartins. der Senna 40. Einw. v. Jodmethyl auf Papaverins. 40. Nucleïns. 81. Santons. u. deren Derivv. 157. Zers. d. α_1-Oxynicotins. durch nascierenden Wasserstoff 685.
Hydrastin 40. Cinchonin 41. Chitenin 41. Alkaloïde der Granatwurzelrinde 41. Hydrocoton 41. Atropa-Alkaloïde 42. Pereiro-Alkaloïde 43. Hyoscin 44. Schmelzpunkt d. Cocaïnchlorhydrats 45. Neue Tropeïne 157. Cotorindenstoffe 158. Isoconicin u. asymmetrischer Stickstoff 208. Eserin 209. Neues Isomeres des Cinchonins 325. Darst. v. Strychninnitrat 325. Sparteïn 325. Corydalin 387. Darst. v. Estern d. Narceïns 448*. Ephedrin 470. Akonitalkaloide 470. 555. 556. 775. Akonitin 555. 775. Neue Verbb.

d. Chinaalkaloide mit Äthyljodid 686. Cinchonifin 741. Neuer Bestandteil der wahren Cotorinde 868. Vork. v. Trigonellin i. d. Samen v. Pisum sativum u. Cannabis sativa 868. Isopipecolin 869. Reines d-Coniin 870. Krystallformen d. Isoconiinplatins 870. α-Epichlorhydrinpiperidin-Verbb. 908. Isomeres Jodmethyl-Brucin 908. Brasilin u. Hämatoxylin 909. Hydrolytische Spaltungen d. Chinens u. Cinchens 961. Nikotin 1037. In der echten Cotorinde enthaltene krystallisierbare Stoffe 1055. Cinchonin 1056. Morphin 1057. Canadin 1058. Codeïn 1058. Darst. v. caffeïnsulfosauren Salzen 1072*. Coniin 1083. Einw. v. J und CH_3J auf Akonitin 1154. Cytisin und Ulexin 1155. Neues Alkaloid im Kaffee 1155.

Abumosen 45. Ein Ptomaïn aus d. Harn bei Grippe 81. Konst. d. Eiweifskörper d. Pflanzen 158. Ptomaïne 326. Caseïn 326. 638. Verdorbener Käse 687. Ferratin 741. Fibrin u. Fibrinogen 1001.

Chem. Unters. d. Harzes d. echten Jalape 634. Rosenöl 742. Galbanumharz 1059. Cannabinden 1156.

Aldehyd aus d. terpentinfreien Lemongrasöl 45. Neue Quelle v. Rhodinol 326. Estragonöl 326. Die flüchtigen KW-stoffe d. Baldrianöls 327. Citronenöl 327. Ggw. v. Camphen im Spiköl 327. Vork. v. Camphen in ätherischen Ölen 388. Eucalyptusöle 471. Das flüchtige Öl d. Vogelbeeren 557. Poley-Öl 743. Ylang-Ylang-Öl 1083. Der Aldehyd des Lemongrasöls 1156. Das ätherische Öl des indischen Hanfs 1157.

Cochenillefarbstoff 46. Äther d. santonigen Säure 50. Quercitrin 50. Chrysin 158. 428. Macis 428. Wandflechte 471. Der Farbstoff d. indischen „Tesu" 558. Brasilin 628. Synthese d. Gentisins 687.

Santonin 327. 824. Konst. d. Santonins 636.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Einw. v. Ozon auf Mikroorganismen 390. Unters. d. Hefe 687. Hefe 824. Butylalkoholgärung 963. Beziehungen des Sauerstoffs zur Hefe 1083.

Schizosaccharomyces Pombe 159. Wrkg. einiger Desinfektionsmittel auf Hefe 159. 964. Schleimige Gärung 160. Chem. Bedingungen d. Hefewirkung 160. Die Menge flüchtiger Schwefelverbb. in den festen Ausscheidungen 161. Wachstum d. Hefen 161. — Adaptation d. Alkoholhefe bei Ggw. v. HF 472. Chem. Eigenschaften d. alkoh. Bierhefeextraktes 472. Alkoh. oder saure Gärung 825. Diastatische Wrkg. d. Blutplasmas 825. Eiweifsfäulnis 825.

Neue im W. gefundene Kommabacillen 161. Biologie der Vibrionen 161. 280. Diagnose d. Typhusbacillus 162. 872. Vork. des Kommabacillus in Gewässern 162. Bakteriengehalt des Badewassers 162. Bacterium coli commune 162. Cholerarotreaktion 162. Pathogene Mikroorganismen im W. 163. Diastatische Wrkg. d. Bakterien 163. Antiseptische Kraft des Ichthyols 164. Milzbrandbacillus 164. Vibrio danubicus 164. Sozojodolpräparate und Tribromphenolwismut der Cholerabacillen gegenüber 164. Bakteriologische Untersuchungsmethoden 165. Cholera- u. Typhusbakterien 165. Vibrio Berolinensis 166. Ein neuer Wasservibrio 166. Seifige Milch 166. Bakteriolog. Wasserunters. 167. Wachstum d. Bakterien 167. Biologie der Typhusbakterie 168. Zerlegung der H_2O_2 durch Fermente 168. Verss. mit dem Chamberlandfilter 168. Beziehungen zwischen d. Gärungsprozefs und dem Selbstverbrennungsprozefs im Sonnenlichte 169. Einfl. v. Mineralgiften auf der Milchsäuregärung 169. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen 170. Cholera- und Typhusbakterien im Torfmull 171. Fortschritte auf den Gebiete d. bakteriologischen Wasserunters. 279. 870. 964. Ein neuer pathogener Mikroorganismus aus dem Sputum eines Pneumoniekranken 280. Verh. v. pathogenen Keimen in Kleinfiltern 281. Nachweis v. Protozoen u. Spirillen im Trinkw. 329. Plattenkultur der Anaëroben 329. Neuer gasbildender Bacillus 329. Cholerabacillus 330. Bakteriologische Technik 330. Einfl. d. Tabaks auf d. Tuberkelbacillus 330. Wasserbakterien 330. Essigsäurebakterien 331. Cholerainfektion d. Meerschweinchen 331. Reaktion d. Nährböden 388. Natur d. Bakterien-Stoffwechselprodukte 389. Unters. von schleimigen Wässern aus destilliertem W. 390. Wasserkochapparat 390. Biologie d. Cholerabakterien 391. Cholera-vibrionen 391. Enzingerfilter 473. Beziehungen d. Phosphate u. d. Caseïn zur

Milchsäuregärung 473. Atmungsfiguren beweglicher Bakterien 473. Desinfektionsfähigkeit v. Seifenlsgg. gegen Cholerakeime 474. Einw. v. Licht u. Kälte auf Bacillus pyocyaneus 474. Bakterien d. blauen Eiters 475. Thermogene Bakterien 475. Können Cholerabakterien überwintern 475. Verh. d. Choleravibrionen im Taubenkörper 688. Reinigung der Chamberlandfilter 688. W. in grofsen Mengen keimfrei zu machen 688. Antiseptische Wrkg. d. Gallanols 689. Einfl. des Wasserstoffsuperoxyds auf einige pathogene Mikroorganismen 689. Chemie der Hefezellen 824. Bakteriologie 825. Sonnendesinfektion 826. Schleimige Gärung d. Milch 827. Einw. d. Lichtes auf d. Diphtheriebacillus 827. Desinfektion durch SO_2 827. Bacillus orthobutylicus 871. Experimentelle Cholerastudien an Meerschweinchen 871. Verh. v. Cholerakulturen in Hühnereiern 872. Enzyme 965. Spaltung ungesättigter Körper 966. Diagnose der asiatischen Cholera 967. Widerstandsfähigkeit der Typhusbacillen gegen Trocknung 967. Wrkg. v. Desinfizientien 967. Einfl. d. Citronens. auf den Diphtheriebacillus 967. Immunisierungsverss. 968. Verh. der Cholerabakterien in Milch 968. Koagulation d. Milch 968. Tetanusgift 969. Fäulnisgase 969. Auswitterungen an Ziegelsteinmauern 1084. Spezifität d. Cholerabacillus 1084.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Krystallisiertes Lävulin 429. Vork. von Raffinose im Keim d. Weizenkornes 429. Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzensamen 429. Pflanzliche Zellmembranen 689. 776. Neue Substanz aus d. Flechten 1157.
Hämatin 690.
Die Nitrate in den lebenden Pflanzen 429. Ptoteïnkörper d. Leinsamens 828.
Chlorophyll 636. 1158.
Galmeiflora v. Oberschlesien 281.
Bekämpfung des Duwock 51. Die Entwicklung d. Erdnufs 82. Zus. d. Samen und der etiolierten Keimpflanzen von Cannabis sativa und Helianthus annuus 281. Tabakpflanze 429. Das wirksame Prinzip d. Papayaceen 1002.

Pflanzenphysiologie.

Entleerung d. Reservestoffe aus Samen 51. Bildg. v. Saccharose bei d. Keimung 82.
Bluten d. Pflanzen 52. Wachstum in einer sauerstofffreien Atmosphäre 82. Assimilation d. freien Stickstoffs durch die Pflanzenwelt 172. Physiologische Unterss. über der Flechten 172. Austausch von CO_2 und O zwischen d. Pflanzen u. der Atmosphäre 173. Bildg. v. CO_2 u. Absorption v. O durch von d. Pflanze getrennte Blätter 430. 431. Methode zur Best. d. Gasaustausche zwischen lebenden Wesen und d. umgebenden Atmosphäre 431. Wasserstoffabgabe der Pflanzen 690. Bedeutung eines eiweifslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen 828. Einfl. der Lichtintensität auf den Gestaltungsprozefs d. Pflanzenorgane 909. Herkunft u. Rolle d. pflanzlichen Aschebestandteile 910.
Bildung von Harzen und äther. Ölen 52. Lokalisation d. aktiven Substanzen bei d. Cucurbitaceen 173. Lokalisation der aktiven Substanzen bei den Limnanthaceen 173. Lokalisierung d. aktiven Substanzen bei d. Resedaceen 173. Werden Pentosen durch den Assimilationsprozefs gebildet? 282. Sekretbildung in den schizogenen Gängen 283. Tannin in d. Pflanzen 284. Neue Kautschukpflanzen 332. Ermüdungsstoffe d. Pflanzen 333. Alkal. Rk. bei d. Assimilationsthätigkeit v. Wasserpflanzen 510. Assimilation d. N durch Mikroben 590. Perubalsam 690. 1111.
Aufnahme u. Speicherung v. Kupfer durch d. Pflanzenwurzeln 174.
Ersatz d. Kalkes durch Strontium bei der Pflanzenernährung 53. Nachw. d. Asparagins 53. Schädliche Wrkg. v. nickelhaltigem W. auf Pflanzen 54. Einfl. d. Eisens auf d. Wachstum d. Gerste 333. Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper 590. Nährstoffbedarf d. Kaffeebaumes 776.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Zus. d. Blutes 54. Natur u. Bindung d. Basen und Säuren im Blute 174. Metho-

dik d. Bluttitration 174. Vergleichende Unterss. v. arteriellem u. venösem Blute 284. Einfl. v. Säure u. Alkali auf die Permeabilität d. lebendigen Blutkörperchen 284. Chemie d. Leukocyten 285. Blutgerinnung 285. Reduzierende Substanz aus d. Globulin d. Blutserums 333. Spektroskopische Beobachtungen über Blut 431. Ursache des Flüssigbleibens d. Blutes bei d. Erstickung u. anderen Todesursachen 510. Das vermeintliche glykogene u. glykolytische Vermögen d. Blutes, der Nieren, der Milz und des Pankreas 510. Einw. d. Zinks u. seiner Salze auf das Blut 636. Vork. v. Neurin im Blut 1160.

Galle d. Meerschweinchens 54. Quantitative Analyse d. Glykogens 55. Darst. u. Best. d. Glykogens mittels Trichloressigs. 55. Gewinnung d. Glykogens aus d. Leber 55. Analyse d. Glykogens nach W. Gulewitsch 56. Fett des Leberthrans einer Crustacee 82. Verh. der Schweinegalle gegen neutrale Lsgg. 174. Nachw. von Chlor in der Galle 175. Abspaltung reduzierender Substanz aus d. Eiweifskörpern d. Leber 334. Lebergalle der Menschen 910. Cholesterin 911. Zuckerbildg. in d. Leber 911.

Gebundene Fettss. im Lanolin 1160.

Nucleïns. 1158.

Zus. des Ochsenfleisches 56. Mukoidsubstanz im Hühnereiweifs 57. Konst. der Seide 57. Farbenreaktionen d. Mucins 176. Farbenreaktionen d. Auswurfs 176. Adenin und Hypoxanthin 286. Chem. Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta 287. Konst. d. Adenins und Hypoxanthins 287. Chemismus im Herz- und Körpermuskel 288. Die im Hühnereiweifs vorkommende Mucinsubstanz 288. Verbreitung der Nucleïnbasen in den tierischen Organen 289. Ursachen des Grünwerdens der Austern 334. 432. Lymphzellen 591. Fraktionierte Krystallisation des Eieralbumins 637. Nucleoproteïde 638. Schwefelgehalt menschlicher u. tierischer Gewebe 776. Säurebildg. und Stoffumsatz im quergestreiften Muskel 1111.

Fluorgehalt der Knochen und Zähne 432. Chlorverbb. im Harn 912. Zus. der Skelette v. Tieren 1003. Veränderungen d. Grundsubstanz d. Knorpels während d. Ossifikation 1160.

Einw. von Benzoylchlorid auf Harn 176. Urobilin 1160. Die organ. Chlorverbb. d. Harns 1161.

Protagon 1003.

Asche d. normalen Kotes 58. Magensaft und Pepsin d. Hunde 334.

Die Fette d. Frauenmilch 1003. Abnorme Zus. einer Frauenmilch 1004. Eiweifskörper d. Milch 1161.

Tierphysiologie.

Eiweifsbedarf d. Menschen 592.

Respiratorischer Gaswechsel beim Menschen während d. Muskelarbeit 511. Absorption v. H u. NO_2 in d. Lungen 592.

Veränderungen d. Blutes im Hochgebirge 335. Postmortale Blutveränderungen 592. Parallele zwischen der Koagulation des Blutes u. d. Labgerinnung d. Milch 592. Einfl. d. Zeit auf d. Absorption d. CO durchs Blut 829. Hämatologische Notizen 1111.

Übergang v. eingeatmetem Chloroform in d. Harn 58. Einfl. einiger Antipyretica und Antiseptica auf d. Ausscheidung d. Schwefelsäureäthers in dem Harn 511. Acidität d. Harns etc. 777.

Menschliche Magenverdauung 59. Künstl. u. natürliche Verdauung 59. Einw. der kaustischen Alkalien auf d. Pepsinferment 83. Resorption und Ausscheidung des Kalkes 83. Resorption u. Ausscheidung v. Kalksalzen bei rhachitischen Kindern 84. Einw. d. Kohlens. auf die diastatischen Fermente des Tierkörpers 177. Einfl. d. Chloroforms auf d. künstliche Pepsinverdauung 177. Einw. v. eiweifsverdauenden Fermenten auf d. Nucleïnstoffe 289. Aufnahme d. Nucleïne 289. Nahrungsmittelfermente 335. Physiologie u. Pharmakologie d. Bauchspeicheldrüse 336. Peptische Verdauung des Caseïns 336. Papaïnverdauung 512. Verhalten verschiedener Brotarten im menschlichen Organismus 593. Stickstoffwechsel 594. Zusatz zu vorstehender Arbeit 594. Ablagerung und Ausscheidung des Eisens aus dem tierischen Organismus 639. Käufliche Pepsine 639. Peptonbildung im Säuglingsmagen 777. Nahrungs- u. Stoffwechselbilanz des italienischen Bauers 777. Stoffverbrauch 777. Magensaft und Darmfäulnis 778. Stoffwechsel beim Pferde 779. Galleabsonderung 829. Einw. v. Papaïn auf Eiweifs 830. Einw. v. Papaïn u. Pepsin 831. Stoffwechsel des Hundes 1004. Welche Zuckerarten entstehen bei dem Abbau d. Stärke u. d. Glykogens 1004. Kalkstoffwechsel 1005. Mageninhalt 1005. Fermentative Prozesse in den Organen 1112. Verdauung ohne Verdauungsfermente 1112. Einw. d. Chinins auf d. Stoffwechsel d. Menschen 1161.

Glykogenbildung nach Einführung verschiedener Zuckerarten 84. Einfluss der Lymphagoga auf d. diastatische Wrkg. d. Lymphe 84. Beziehungen d. diastatischen Fermentes d. Blutes u. d. Lymphe

zur Zuckerbildung in der Leber 85. Schwefelsäurebildung im Organismus 595. Säurebildung im Muskel bei der Totenstarre 595. Harnstoffbildende Funktion d. Leber 640. Physiologische Wirkung des P-Amidophenols 641. Glykogene Funktion d. Leber 779. Glykogenbildg. im Tierkörper 1005. Diastatisches Ferment d. Leber 1006.
Physiologische Wrkg. des Hydrazins 85. Physiologischer Abbau d. Traubenzuckers 290. Physiologische Wrkg. von Brucin u. Strychnin 290. Wrkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 291. Einfl. d. Ichthyols auf d. Stoffwechsel 432. Verh. d. Eisens im tierischen Organismus 513. Methylierung im Tierkörper 641. Wertschätzung des Zuckers als Nährstoff 691. Ersatz des Kalkes durch Strontian im tierischen Organismus 780. Ausscheidung d. neutralen Schwefels 1006. Physiologische Wrkg. d. löslichen Prodd. einiger Bakterien 1006.

VII. Medizinische Chemie.

Blasenziehende Farben 209. Ferratin 210. 596. Neues blutstillendes Mittel 210. Wurst- u. Fleischvergiftung 210. Hypodermatische Einverleibung chem. Verbb. 211. Harnstoffausscheidung bei Lebererkrankungen 211. Cangoura 211. Wirkung d. Malakins 212. Einw. von Izal auf Ptomaïne 212. Eiweifsgehalt krankhafter Ergüsse 212. Eiweifskörper im Blutserum v. Kranken 213. Ausscheidung der Chloride bei Carcinomatösen 213. Stickstoffausscheidung 213. Zerlegbarkeit d. Nitrite durch Hydroxylamin 214. Somatosen u. Albumosen 214. Somatosen 214. Caffeïnsulfos. 215. Stoffwechsel d. Zuckerkranken 215. Resorption der Salicyls. durch die Haut 216. Anw. d. Codeïn 216. Antipyretica 216. Anw. neuerer Arzneimittel 216. 514. Blutantitoxine 337. Wrkg. d. As auf Diabetes 338. Bedeutung der Milchs. im Mageninhalt 338. Wrkg. v. H_2O_2 bei CO-Vergiftungen 338. Darst v. Toxinen aus d. Harn 339. Ptomaïnartige Körper im Harn 339. Einfl. heifser Bäder auf d. menschlichen Organismus 514. Amylenhydrat 514. Diuretin 514. Desinfizierende Wrkg. der Monochlorphenole 515. Salpetrige Säure als Choleragift 516. Konzentrierung der gegen Wundstarrkrampf schützenden Substanz aus d. Milch 596. Hämatoporphyrin im Harn 597. Fiebergift d. Bakterien 597. Chronische Nikotin- u. Alkoholvergiftung 598. Acokantheraarten 599. Wrkg. einiger pharmakologischer Mittel auf die Lymphausscheidung 599. Wrkg. d. Zinksalze 642. Anw. von Kresollsg. 643. Pepton 780. Phenolausscheidung bei Krankheiten 780. Gicht 780. Blutbeschaffenheit bei pathologischen Zuständen 781. Stickstoffgehalt der roten Blutzellen 782. Antitoxisch wirkende Desinfektionsmittel 831. Desinfektionswert des Äthylendiaminsilberphosphats 831. Unters. über d. künstl. Immunität gegen Cholera 873. Gehalt an Ätherschwefelsäuren im Harn 873. Äthernarkosen 874. Krystallisiertes Guajakol 1060. Theorie d. antipyretischen Wrkg. 1060. Sterilisation von Catgut 1060. Typhus 1061. Lycetol 1061. Fischgift 1061. Fleischpepton 1062. Giftigkeit d. Aluminiums 1062. Lävulose bei Diabetikern 1062. Diphtherie u. Diphtherieantitoxin 1062. Zus. d. Fl. aus albuminoser Periostitis 1063.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wasserkochapparat 85. Gewinnung von keimfreiem W. 85. Rheinvegetation 86. Reinigung d. Trinkw. 86. Anw. d. Teers in der Desinfektionspraxis 87. Krankheiten d. Arbeiter in Teer- u. Paraffinfabriken 87. Hygienische Unterss. über Bleichromat 87. Wrkg. d. Saprols 88. Best. der Kohlens. zur Beurteilung der Ventilation 178. Einfl. von Milch und Wohnung auf d. Gedeihen d. Ziehkinder 178. Quecksilbergehalt d. Luft in Spiegelbeleganstalten 291. Desinfektion von Kleidern 292. Behandlung u. Benutzung städtischer Abwässer 340. Verunreinigung d. Donau 340. Selbstreinigung d. Flüsse 476. 1007. Die Leitungswässer v. Florenz 476. Gewichtsverlust d. Fleisches beim Erwärmen 477. Organ. Substanzen in Ggw. von Calciumsulfat 516. Wahrnehmung v. fäkalischen Verunreinigungen d. Trinkw. 644. W. artesischer Brunnen 644. Sandfilter 782. Natürl. Reinigung d. Flufsw. 783. Schwefelkohlenstoff u. Chlorschwefel 784. W. mittels Zinnoxyd

zu reinigen 808*. Wasserdestillier- und Sterilisierungsapparat 912. Einw. verschiedener Gase auf d. tierische Leben 912. Bakterien in Kleidungsstücken 913. Selbstreinigung d. Flufsw. 913. Hydrographie d. Bremischen Staatsgebietes 1006. Abwäserreinigung 1007. Salpetrige Dämpfe im Briketrauch 1008. Verbesserungen im Desinfizieren 1038*. Gefäfse mit fl. Schwefeldioxyd 1038*. Antiseptische und desinfizierende Materialien 1038*. Trinkwässer 1085. Abwässerreinigung 1086. Analyse v. Wässern bei Gottesackern 1086. Organ. Substanz im Flufsw. 1086.

Brotbereitung 89. Temperatur d. Brotes 89. Eiweifsreiches Brot 89. Hygienische Studien über Mehl und Brot 89. 785. Abspaltung v. Kohlens., Merkaptan und Schwefelwasserstoff beim Kochen einiger animalischen u. vegetabischen Nahrungsmittel 90. Vork. von Merkaptan 90. Chem. Zus. reiner Fruchtsäfte 91. Mit Kupferlsg. besprengte Trauben 92. Entkaltung d. Milch 92. Lupinenkorn 101. Sterilisieren des Brotes 178. Fettgehalt in Magermilch 179. Analyse käuflicher Buttersorten 179. Ziegenbutter 180. Beurteilung glasierter Kaffeesorten 292. Nährwert der Samen von Chenopodium album L. 293. Russisches Hungerbrot 294. Chenopodin 294. Zus. der amerikanischen Cheddarkäse 295. Südamerikanisches Fleischextrakt u. Fleischpepton 296. Phenolphtaleïn 341. Magermilchbrot 477. Gemüsekonserven 477. Japanknollen 517. Zinnhaltige Konserven 517. Säuregehalt des Brotes 518. Speiseöle 519. Sind mit Kupferlsg. besprengte Trauben gesundheitsschädlich? 519. Spez. Gewichtsbest. geronnener Milch 645. Quellw. im Fair-Mount Park 645. Wassergehalt der Butter 645. Prüfung von Nahrungsmitteln 645. Beschaffenheit d. Butter 646. Ranzigwerden u. Säurezahl d. Butter 646. Grüne Färbung d. lombardischen Käse 647. Obstanalysen 648. Konservierung v. Nahrungsmitteln und anderen Substanzen 803*. Mehlsorten 803*. Ranzidität d. Butter 914. Stallprobeentnahme 914. Bakterienfärbung d. Fleisches 914. Wassergehalt d. Butter 914. Darst. v. gebranntem Kaffee 915. Wertbest. d. Kakaobohnen 915. Malzkaffee u. Kaffeesurrogate 916. Brotfrage 1008. Unters. v. Konservebüchsen 1008. Unters. von Sardinen 1008. Darst. an Extrakten von Thee und Kaffee 1039*. Pökeln von Fleisch 1087. Salami 1087. Muttermilchersatz 1088. Fettgehaltsbest. in Zentrifugenmilch 1088. Zus. eines Milchpeptons 1088. Margarine 1088. Fruchtsäfte 1089. Der Dierking'sche Kunstrahm 1089. Engl. Käsesorten 1090.

Fälschungen in Belgien 92. 479. 647. Fälschung d. Futters 92. Verfälschung v. Gewürzen 93. Bericht üb. Fälschungen im Jahre 1892 93. Gefälschte Soda 93. Fälschungen in Holland 93. 648. 917. Fälschungen d. Kleien 93. Fälschungen in Frankreich 93. 917. 1009. Patent-Brotöl 94. Mostsubstanzen 295. Fälschungen in Deutschland 296. 478. 647. 917. Fälschungen in England 297. Gefälschte Milch 297. Fälschungen in Österreich-Ungarn 297. 479. Eichelkaffee 298. Neues Verfälschungsmittel d. gemahlenen Pfeffers 298. Fälschung d. Butter 298. 917. Fälschungen d. Weine 341. Bier u. Cider 342. Verfälschung von Himbeersaft 477. Fälschungen in Spanien 648. 917. Volum u. Gewicht der Mehle 916. Neue Fälschung der Weine 917. Gewürzfälschungen 1009. Fälschungen in Ostindien 1010. Verfälschung des Caviars 1090.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Darst. v. Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin 63*. Chloralose 72. 1067. Handelsnamen der in d. Pharmazie und d. technischen Gewerben angewendeten chem. Körper etc. 217. Veränderung d. Chloroforms durch Licht 219. Beständigkeit d. verdünnten Sublimatlsgg. 219. Trinatriumpyrophosphat 219. Kresol u. Solveol 220. Wertbest. der Kresolpräparate d. Handels 220. Dijodoform 220. Elektrische Erscheinung bei Darst. von Salipyrin 221. Trikresol 221. Chelidonium majus 222. Lysol u. Kreolin 222. Gallanol 222. Zus. d. russischen Nadelholzteers 223. Teerpräparate als Desinfektionsmittel 223. Unters. von Aqua Laurocerasi 224. Die toxischen Bestandteile von Iatropha Curcas und Croton Tiglium 224. Wismutsalze 342. Kresolum purum liquefactum und Trikresol 343. Beständigkeit einer Sublimatlsg. v. 1‰ an d. Luft 343. Synthetisches Guajakol 343. Salicylid und Salicylidchloroform 343. Kakaobohnen 344. Krystallisiertes Guajakol 344. 1091. Darst. einer resorbierbaren organ. Eisenverb. 448*. Trennung d. Ichthyolsulfos. und Thiolsulfos. 486*. Pharmakologie d. Silbers 519. Glycerin-

gallerte für die Hände 520. Glykozon 520. Antiseptischer Wert d. Ozons 520. Formalin 521. Solutol 521. Darst. der Kresole 522. Saprol 522. Unters. von narkotischen Extrakten 522. Darst. von Dermatol 522. Wiedergewinnung des Wismuts 648. Darst. von gerbsaurem Chinin 649. Darst. d. eisenhaltigen Leberthrans 649. Verbb. v. Zuckerarten mit Eisen 649. Dimethylpiperazinum tartaricum (Lycetol) 649. Liquor Ammonii ergotinici 650. Hämatogen 650. Chloralose 651. Kohlenstoffhaltige Arzneimittel 650. 1063. Extrakt v. Coca 803*. Äther 832. Quecksilberphenolate 833. Zersetzlichkeit d. Jodoforms 833. Flores Koso 834. Falsche Sarsaparilla 834. Kresollsgg. 835. Krystallabsatz in Lsgg. von salzsaurem Strychnin 835. Darst. von Antipyrin 847*. Loretin 907. 1067. Calciumglycerinphosphat 1065. Neue Arzneimittel 1066. Best. des Eisens in verschiedenen Salzen 1066. Formalin 1066. Formol 1066. Derivate des Salacetols 1067. Chem. Charakteristik d. Bombay-Macis 1068. Pharmakologische Unterss. mit bitteren Stoffen 1068. Schmelzpunkt d. Phenacetins 1068. Darst. einer Lsg. v. citronensaurem und schwefelsaurem Natron aus Citronensaft 1072*. Chlorgehalt des Adeps lanae 1090. Wollfettkrieg 1091. Chlorhaltiges Wollfett 1091. Pyretine und Phenatol 1091. Papayapräparate d. Handels 1092. Eurapin 1092.

X. Agrikulturchemie.

Veränderungen u. Wrkgg. d. Rieselw. 94. Gründüngung der Stallmistdüngung 94. Assimilierbarkeit des Miststickstoffs 94. Stafsfurter Düngerindustrie 96. Entwicklung freien Stickstoffes während d. Gärung der Pferdeexkremente 96. Gehaltsgarantie im Chilesalpeter 97. Salpeterdüngung 298. Zus. d. Asche der Olivenölkuchen 298. Düngerwirkg. verschiedener Phosphate 298. Verfälschung d. Thomasphosphatmehle 299. Düngungsverss. 346. Aufschliefsung von natürl. oder künstl. Phosphaten 448*. Stalldünger 558. Fälschung von Thomasschlackenmehl 558. Anw. der Kalisalze 692. Gehalt der Fäkalien an Pflanzennährstoffen 693. Dünge- u. Futterstoffe 835. Einfl. der Verteilung des Düngers 835. Stickstoffkonservierung im Stalldünger 1113.

Bildung des Ammoniaks im Boden durch Mikroorganismen 97. Nitrifikation des Prairiebodens 97. Einfl. d. Kalkes, der Salze, sowie einiger Säuren auf d. Flockung d. Thones 299. Bodenarten der Provinz Limburg 346. Zus. d. Drainwässer im Winter 346. Entwicklung der Zuckerrübe 347. Kupfer als Bestandteil der Sandböden und unserer Kulturgewächse 432. Organische Bestandteile d. Ackerbodens 433. Chem. und physikalische Unters. des Bodens 558. Beziehungen zwischen d. Gehalte d. abschlämmbaren Teilchen des Bodens an Pflanzennährstoffen und dessen Fruchtbarkeit 559. Permeabilität des Bodens für Luft 693. Best. des nötigen Mineraldüngers 886. Einfl. d. Kalisalze auf die Nitrifikation 837. Einfl. d. Klimas auf die Bildg. u. Zus. d. Bodens 970. Nitrifikation in d. Mauern 1115. Wertschätzung d. Ackererden 1115.

Moor- und Marschböden von Süd-Lincolnshire 97.

Bekämpfung der Kartoffelkrankheit 98. Unters. d. Dünger 300. Der alpine Versuchsgarten auf d. Vorder-Sandlingalpe 300. Gröfse u. Zahl der Fettkügelchen in d. Milch 300. Kulturverss. mit Kartoffeln 300. Stickstoffdüngungsversuche 347. Nematodenkrankheit 433. Wirkg. d. Stickstoffdüngung auf Gras 559. Verschwendung u. Konservierung d. Pflanzennährstoffe 559. Düngungsversuche mit schwefelsaurem Ammoniak zu Hafer 560. Düngungsverss. mit Eisen- u. Thonerdephosphat 837. Kulturverss. des schwedischen Moorkulturvereins im Jahre 1892 837. Anbau v. Mais mit Schminkbohnen u. Klee nach Weizen 837. Degeneration d. Zuckerrohrs 971. Rückgang d. Zuckergehaltes von geschnittenem Zuckerrohr 971. Neue Futtermittel 1115.

Schwedische Futter- u. Weidepflanzen 98. 99. 972. Aschengehalt der Milch 101. Mengen d. äther. Senföles, welche Rapskuchen liefern 101. Milch verschiedener Kuhrassen 102. Ölkuchen als Futter 301. Vergiftung d. Viehes durch Rapskuchen 301. Erhitzung und freiwillige Entzündung des Heues 347. Baumblätter als Viehfutter 347. Verdaulichkeit u. Nährwert verschiedener Cerealienkörner 433. Kürbiskernkuchen 434. Sonnenblumenkuchen 434. Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen 434. Mais und Maismehle 435. Entbitterung d. Lupinen 560. Unters. d. Futtermittel 971. Sonnenblumenkuchenmehl 971. 1118. Ölliefernde Kompositenfrüchte 1116. Kokosnufs-

kuchen u. Kokosnufsmehl 1116. Wallnufskuchen 1117. Buchnufskuchen 1117. Verdaulichkeit d. Hafers 1117. Einfluſs des phosphorsauren u. kohlens. Kalkes auf die Körpergewichtszunahme 1118. Giftiger Leguminosensamen in indischen Erbsen 1118. Verdaulichkeit d. Baumwollsaatmehles 1119. Verdaulichkeit d. Reisfuttermehles 1119. Verdaulichkeit d. Roggenkleie u. der getrockneten Biertreber 1119. Verdaulichkeit v. extrahierten Kümmel- und Fenchelsamen 1119. Verdaulichkeit von Erdnufskuchen und Fleischmehl 1119. Verdaulichkeit von frischen Biertrebern u. Fleischmehl 1119. Verdaulichkeit von extrahiertem Anis, 1120. Fütterungs- u. Respirationsverss. mit Ochsen 1120. Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile 1120. Verdaulichkeit d. Mohnkuchen 1120. Verdaulichkeit des Kokosnufskuchenmehles 1120.

Bedeutung d. Asparagins für d. Ernährung d. Herbivoren 102. Verfütterung roher Kartoffeln 102. Erfolg d. Körnerfütterung an Milchkühe 102. Einfl. einer Zugabe v. Kraftfutter auf d. Beschaffenheit der Milch 102. Forschungen auf d. Gebiete d. Milchviehhaltung 561. Tierphysiologische Unterss. 561. Milchsekretion des Rindes 562. Fettgehalt der Milch 562. Zus. d. Milch 563. Fütterungsverss. mit Lämmern u. Schweinen 1121. Fütteruugsverss. mit Milchkühen 1121.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Fixiernatron 652.

Allgemeines.

Funkenspektrum einiger Mineralien 838. 1121.

Krystallographie.

Hauptbrechungsexponenten d. wichtigeren gesteinebildenden Mineralien 563. Isomorphismus 918.

Spezielle Mineralogie.

Fahlerz v. d. Grube Rosenhof bei Clausthal 180. Die Oxyde im Cerit, Samarskit, Gadolinit u. Fergusonit 180. Powellit 181. Darst. wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate 181. Kupferstein 181. Quarzkrystalle 182. Zwei neue Fundorte für Türkis 182. Genese d. krystallinischen Schiefer 183. In d. Natur vorkommende Manganoxyde 183. Axinit v. Oisans 183. Diamant in d. Meteoreisen aus dem Cañon Diablo 183. Die optischen Anomalien des Wulfenits 185. Künstl. Darst. des Ägyrins 185. Neue Ni-Mineralien 186. Der eiserne Hut 186. Neue Mineralphosphate 186. Gediegen Cu v. Yunnan 348. Kupferminen von Singhbhoom 348. Erzgänge v. Mies 348. Zus. d. Meliliths 349. Mineralien von Drusenort 350. Mineralien d. südlichen Urals 350. Entstehung d. Gellivaraerze 350. Boracit 351. Allanit 351. Bittersalzkrystalle 351. Pseudomorphosen v. Quarz nach Kalkspat 351. Linaritkrystalle 351. Vesuviankrystalle 351. Neues Beryllvork. 351. Vork. v. Apatit 352. Ursprung der Galmeilager 352. Palygorskit 352. Formen d. Pt. v. Ural 563. Sulfoborit 564. Apophyllit 564. Künstl. Darst. d. Diamanten 652. Axinit v. Bourg d'Oisans 838. Topas 839. Best. d. W. in hygroskopischen Substanzen 840. Spez. Gewichte einiger Edelsteine 920. Smirgel-Lagerstätten auf Naxos 920. Mineralien aus Neucaledonien 920. Senarmontit 921. Staurolith 921. Vork. v. Gold in Quarz- u. Kalkspathgängen 923. Zus. der Wavellite u. Türkise 1122. Rostbildgg. 1122. Mikrostruktur d. Meliliths 1123.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Geologie d. Insel Conanicut 188. Krystalline Schiefer 352. Konst. d. Muttergesteins des Platins 565. Ophite der westlichen Pyrenäen 564. Eruption d. Vulkans 565. Zus. d. Mergel 565. Molybdänhaltiges Mineral 839. Weitverbreitetes Vork. v. Ba u. Sr in Silikatgesteinen 920. Basalte v. Kula 923. Künst. Darst. d. Erosionstrichter in Kalksteinen 924. Temperatur in Höhlen 1123. Sitzungen an Geröllen u. Felsen 1124. Schlammmuren 1124.

Anthracide.

Hypothesen d. Erdölbildg. 353.
Erdölbildg. 653.

Wässer.

Chem. Unterss. im östlichen Mittelmeer 188. Rudolfsquelle v. Zlatten 189. Analyse d. Alexejewschen schwefelhaltigen W. 189. W. aus d. Zem-Zem-Quelle 353.

Arsengehalt d. W. d. Quellen v. Neuenahr 566. Chemie d. Neuenahrer Sprudels 566. Wässer d. Drause u. d. Rhone 653. Bitterquelle in Windsheim 924. W. d. Adelhaidsquelle zu Heilbrunn 1124. Zus. v. Seewässern 1124.

Luft und Gase.

Meteorite.

Meteorit v. Hamblen County 190. Meteorstein v. Makariwa 654. Spektrum der Eisenmeteorite 654.

XII. Analytische Chemie.

Fortschritte in der analyt. Chemie 103. Vollständigkeit bei Analysen von Gesteinen 694. Best. v. Feuchtigkeit u. Öl in Leinsamenkuchen 743. Titrieren einer Fl. mit supendiertem Niederschlage 1092. Häufig vernachlässigte Irrtümer bei Analysen 1092. Kolorimetrische Analyse 1092. Spez. Gew. als Prozentgehaltsbestimmung 1161.

Reagenzien.

Indikatoren beim Titrieren mit Sulfidlsgg. 103. Kupferoxyd 104. Anw. d. Schwefelkohlenstoffes in d. Analyse 224. Darst. v. reinem Kaliumjodat zur Titerstellung 301. Best. der Acidität des Harns 353. Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium 1162. Natriumsuperoxyd 1162.

Apparate.

Extraktionsapparat 103. Apparat zur Extraktion und Best. von in W. gelösten Gasen 225. 480. App. zur Erhitzung d. W. in Milchzentrifugen 302. Viskosimeter 391. Ebullioskop 600. App. zum Schlämmen d. Bodens behufs d. Analyse 602. Automatische Bürette 745. App. für organ. Analysen 840. Extraktionsmühle 874. Wechselhahn für App. zur Gasanalyse 875. Automatische Bürette 925. Tropfflasche 926. Verbesserungen am Orsat'schen App. 972. Der Gooch'sche oder Filtriertiegel 1163.

Elementaranalyse.

Kohlenunters. 435. Best. v. Kohlenstoff, Stickstoff u. Wasserstoff 655. Elementaranalyse sehr flüchtiger Körper 1163.

Gasanalyse.

App. zur mafsanalyt. Best. von CO_2 und anderen Gasen 302. App. zur Gasanalyse 436. App. zur raschen Best. von brennbaren Gasen 840.

Bodenanalyse.

Best d. Humus im Boden 841.

Wasseranalyse.

Wasseranalyse 225. 393. 523. Reduzierende Einw. der im W. vorhandenen organ. Substanzen auf Kaliumpermanganat 393. Abgeänderter Titer d. Kaliumpermanganats zur Best. d. organ. Substanzen im Trinkw. 480. Unters. v. Trinkw. 601.

Elektrolyse.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse 436. 480. Elektrolyt. Trennungen 694.

Mafsanalyse.

Kontrollierung der Fehling'schen Lsg. 104. Anwendung des Weinsteins für die Stellung d. Normallaugen 481. Berichtigung 694. Fällungsmethoden 875. Wasseranalyse 1095.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochem. Unters. d. Jods 104. Reinigung v. neuen Deckgläsern 104. Sporenfärbung 104. Mikrochem. Notizen 354. Mikrochem. Auffindung von Nickel 694. Best. d. ätherischen Öle 1010.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. beweglichen Blutsauerstoffes 1010. Reaktion, um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen 393. Volumetrische Schwefelsäurebest. 601.

Salzsäurebest. im Magensaft 481. Best. d. hauptsächlichsten Faktoren d. Magenacidität 695. Best. der Alkalinität und Acidität des Urins 695. Best. kleiner Mengen Chlor in Fetten 1096. Best. d. Chloride in Prodd. organ. Ursprungs 1164.

Best. v. Jod neben Brom und Chlor 437. Best. d. Jods, d. Jods. u. d. Jodate 696. Nachw. v. Jodaten neben Jodiden 746. Nachw. v. Jod im Harn 1164.

Analyse v. Fischguano, Poudrette u. dgl. Substanzen 437. Best. d. organ. Stickstoffs 746. Best. d. Stickstoffes in Benzol, Pyridin- u. Chinolinderivv. 841.

Nachw. v. Nitriten im Harn 105. 656. Best. d. Salpetersäure 393. Best. der Nitrate und Nitrite in Wässern 656. Best. von Nitraten im Trinkw. 696. 842. Best. d. NH_3 746. Prüfung d. Kalisalpeters 875. Salpetersäurebest. 1011. Mafsanalytische Best. d. Salpeters. 1095. Best. der Salpetersäure in Wässern 1096.

Best. d. freien u. d. „Albuminoid"-Ammoniaks im Trinkw. 225. Nachw. v. Ammoniak 1096.

Methode zur Best. von Phosphor im Stahl 105. Best. d. Phosphorsäure 105. 927. Prüfung des Natrium phosphoricum auf kohlensaures Natron 226. Best. d. Phosphorsäure in Eisenerzen 226. Direktes Titrieren der Phosphorsäure 746. Löslichkeit d. Phosphorsäure in d. Knochenmehlen 926. Nachw. von Phosphor im Stahl 1011. Bestimm. des Phosphors im Stahl etc. 1012. Eigentümliche Phosphors. des Handels 1096. Prüfung von Acid. phosphoric. 1097.
Best. des As im Cu 1097. Trennung des As vom Sb und Sn 1165.
Best. d. Kohlens. in d. Luft 105. Methode zur Best. des Kohlenstoffes im Eisen u. Stahl 106. Best. des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl 226. Best. des Cyanwasserstoffes 394. Best. d. Kohlenstoffes im Eisen 438. 973. Best. v. Graphit in Gufseisen 697. Best. der Kohlens. 842. Kohlenstoffbest. im Stahl 876. Apparat zur Best. d. CO_2 927.
Best. d. Kiesels. 975 Aufschliefsung von Silikaten 747.
Mafsanalytische Best. der Borsäure 603. Nachw. der Bors. 656.
Nachw. d. Wasserstoffhyperoxyds 1012.

Metalle.

Anw. von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in d. quantitativen Analyse 481.
Gehaltsgarantie im Chilesalpeter 603. Wertbestimmung v. Pottasche 1165.
Mafsanalytische Best. d. Ca, Sr u. Ba 106. Fällung v. Bariumsulfat bei Ggw. von SiO_2 523.
Nachw. geringer Mengen Ba und Sr in Silikatanalysen 697.
Einfl. v. freier Salpeters. u. Königsw. auf die Fällung d. Bariumsulfats 106.
Analyse d. Portlandcements 106. Best. d. Magnesiums 698. Anww. in d. Alkali- u. Acidimetrie 876. Best. des CaO und der MgO 1097.
Best. v. Thonerde, Kalk und Magnesia in Eisenerzen 395.
Silicium- u. Aluminiumbest. im Eisen 523.
Nachw. des Aluminiums im qualitativen Gang 698.
Käufliche Chroms. 439.
Einw. v. Pt auf Eisenlsgg. 106. Trennung von Ferriphosphat, Manganophosphat, Calcium- und Magnesiumphosphat 107. Internationale Normallsgg. für die mafsanalytische Unters. v. Eisen und Stahl 107. Best. v. Eisen in Erzen auf jodometrischem Wege 108. Normalmethoden für die Analyse v. Eisen und Stahl 108. Unters. v. Eisen u. Stahl 228. Best. d. Eisengehaltes in Pflanzen- u. Tieraschen 523. Elektrolytische Trennung d. Eisens u. Kobalts vom Zink 877.
Unters. d. amerikanischen Ringäpfel 524. Zinksilikathaltige Zinkblenden 656. Wertbest. d. Zinkstaubes 1098.
Rasche Best. d. Mn in Manganbronze 108. Prüfung der Manganoxyde durch H_2O_2 229. Apparate zur Braunsteinbest. 878.
Trennung d. Nickels u. Kobalts v. d. übrigen Metallen 229.
Best. v. Ni 698. Best. v. Ni im Stahl 699.
Analyse d. Zinnphosphürs durch flüchtiges Br 396.
Mafsanalytische Best. d. Goldes 657.

Analyse organischer Verbindungen.

Mafsanalytische Best. d. Bleies 108. Probenahme v. Metallaschen für d. chemische Unters. 439. Elektrolytische Best. des Bleies 603.
Mafsanalytische Best. d. Ag 854.
Trennung des Kupfers von Wismut 109. Best. der fremden Metalle in Handelskupfern 109. Reaktion d. Cu-Salze 657. Analyse v. Cu, Messing u. Bronze 699. Best. d. fremden Bestandteile im Handelskupfer 928.
Quantitative Metalltrennungen in alkal. Lsg. 230.
Best. v. Cd 928.
Acidimetrische Best. d. Wolframs. 975.
Best. v. Vanadin 230. Trennung d. Vanadins. v. d. Chroms. 231.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

Reaktionen mit Kaliumquecksilberjodid u. Jodkalium 109. 111. Mayer'sches Alkaloidreagens 842. Indol als Reagens auf Nitrite 843.

Reaktionen.

Reaktionen, welche das Sesamöl charakterisieren 112. Neue Reaktionen auf Traubenzucker, Aldehyde u. Ketone 112. Furfurolreaktionen der Alkaloide 231. Reaktion einiger Zuckerarten gg. Boraxlsg. 231. Verh. d. Strychnins gegen die Vitali'sche Reaktion 397. Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 524. Jodstärkereaktion 525. Neue Farbenreaktion des Iridols 928. Rk. des Phenacetins 1165.

Prüfung auf Reinheit.

Prüfung der Jodoformgaze 112. Prüfung d. Olivenöles auf Sesamöl 113. Prüfung äther. Öle 119. 483. Rhodan im Mageninhalt 303. Prüfung von Eukalyptusöl 304. Prüfung des Chloralhydrates 439. Prüfung d. Europhens 440. Prüfung d. Methylenblau 483. Prüfung d. Erdnufsölkuchen 484. Unters. v. Gemengen verseifbarer und unverseifbarer Fette 484. Prüfung v. Chloroform 525. Prüfung d. Campecheholzextraktes 657.

Nachweis.

Nachw. von Mineralss. 114. Nachw. der Alkaloide der narkotischen Bitterstoffe 114. 232. Nachw. von Farbstoffen im Wein 232. Nachw. d. Abrastols im Wein 232. Nachw. von Gallenfarbstoffen im Harne 304. Einw. von Na_2O_2 auf die Farbstoffe des Weines 354. Nachw. v. Glyoxyls. 657. Nachw. des Peptons im Harn 658. Nachw. von Strychnin 699. Nachw. von Salicyls. 843. Ricinusöl im Copaivabalsam und im Crotonöl 929. Nachw. v. Baumwollsamenöl im Schweineschmalz 929. Arata's Methode zum Nachw. künstl. Farbstoffe im Wein 975. Unters. des Harns auf Aceton 1012. Piperazin 1013. Nachw. von Gerbmaterialen 1013. Nachw. von Abrastol im Wein 1098. Vergiftung durch Pyrogallol etc. 1099.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Harns. 115. Best. d. Pentosanen 115. Säurebest im Essig 116. Analyse d. Milch 116. Milchfettbest. 117. Fettbest. nach der Thörner'schen Methode 117. Veränderungen im Gehalte an fl. Fettss. beim Ranzigwerden d Butterfettes 118. Analyse des Honigs 118. Analyse d. Käses 118. Technik bei d. Massenunters. d. Milch 118. Unters. v. Schmalz 118. Unters. von Kautschukwaren 119. Best. des Tannins 232. Analyse der Milchereiprodukte 233. Best. d. Caseïns in der Kuhmilch 233. Best. d. Schmelzpunktes d. Butter 234. Best. d. Eiweiſs- u. Extraktivstoffe in d. Kuh- u. Frauenmilch 234. Zus. d. Kuhmilch 234. Anw. d. kryoskopischen Methode auf d. Analyse d. Butter 234. Fehlerquellen beim Nachw. von Zucker im Harn 235. 306. Butterschmelzprobe 235. Alkaloide aus Extrakten abscheiden 236. Best. des Emetingehaltes d. Radix Ipecacuanhae 236. 237. Einfl. d. Temperatur auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers 236. Gehaltsbest. d. Naphtol- u. Naphtylaminsulfoss. 238. Unters. u. Beurteilung d. Medizinalsüſsweine 239. Best. d. flüchtigen Öle in d. Alkoholen 305. Wassergehalt d. Butter 305. Trockensubstanz d. Milch 305. Best. d. Zuckers in kondensierter Milch 306. Best. d. Nikotingehaltes d. Tabake 307. Best. v. Alizarin 355. Best d. Blaus. u. d. Kirschlorbeerw. 355. Best. d. Terpentinöls im Alkohol 356. Best. v. Ameisens. 356. Analyse d. Teerfarbstoffe 356. Best. v. Rindsfett im Schmalz 357. Annähernde Zus. der Butter 357. Best. kleinerer Zuckermengen 357. Beurteilung d. Honigs 397. Best. und Trennung der Kakaoalkaloide 398. Best. d. Harnstoffs 399. Best. d. Indigotins im Indigo 400. 605. Fett- und Ölbestimmungsmethoden 440. Best. von Mutterkorn in Mehlen und Kleien 440. Vergleichende Milchfettbest. 442. Fettextraktionen 442. Konservierung der Milch 443. Fettbest. in Milch 448. Milchwertmesser 443. Best. d. unlöslichen u. festen Fettss. 443. Best. d. Weins. 484. Neuere Milchfettbestimmungsmethoden 526. Dialytische Unters. d. Honigs 526. Modifikationen d. Reichert-Meissl'schen Butterprüfung 527. Anw. d. Zeissl'schen Butterrefraktometers zur Unters. d. Fette 528. Wassergehalt d. Butter 528. Best. d. Phenols 529. Neue Best. d. Jodzahl 604. Nachw. u. Best. des an Stickstoff gebundenen Alkohols 604. Alkoholbest. im Weine 605. Analyse der Milch 606. Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen 606. Alkaloidbestimmung in der Granatrinde 606. Unters. v. Milch, Lab und W. zu Käsereizwecken 607. Wertbest. von Drogen 607. 658. 631. 932. Saccharine des Handels 658. Best. des Zuckers mit Otto'scher Lsg. 658. Perforiermethode 700. Best. der Harns. im Harn 747. Fettbest. in der Milch 843. Best. d. Feuchtigkeit im Holzschliff 843. Fettbestimmungsmethode 844. Best. d. krystallisierten Zuckers im Rohzucker und in Nachprod. 845. Eiweiſsbest. für Würze und Bier 846. Aufbewahrung des Harns 846. Best. von Eiweiſs 846. Best. reduzierender Zucker durch alkal. Kupferlsg. 878. Best. v. Theobromin 878. Pepton 929. 979. Verhandlungen des zehnten amerikanischen Agrikulturchemikerkongresses 929. Fettbest. im Brot 930. Best. der Kohlehydrate 930. Trennung v. Theobromin u. Caffeïn 932. Best. des Rohrzuckers in Würzen 932. Unters. d. Biertreber 933. Best. kleiner Mengen v. Methyl- u. Äthylalkohol 975. Unters. unserer Milchsorten 976. Methoden der quantitativen Blausäurebest. 976. 1100. Eiweiſsbest. 976. Best. des Bilirubins in d. Galle 976. Fälschungen d. Milch 976. Best d. flüchtigen Fettss. in d. Butter während eines Jahres 978. Untersuchungsmethoden für die Weinanalyse 978. Aschengehalte d. 1893er Weine 978. Absorption von Jod durch Butter 978. Acidbutyrometrie 978. Best. d. Glykokolls 1013. Unters. des Wollfettes 1014. Best. des Säuregrades der Milch 1099. Best. des Mannits 1099. Best. v. Naphtalin 1100. Best. d. Albumins 1100. Milchfettbest. 1101. Analyse v. Fetten und Harzen 1101. Fettbest. im Käse 1101. Schweinefett 1101. Zuckertitrierungen nach Fehling 1101. Maſsanalytische Zuckerbestimmungsmethode 1102. Best. d. Salols u. Kresalols

1165. Klärung zuckerhaltiger Säfte durch Bleiacetat 1166. Best. d. Glycerins im Wein 1166. Stärkebest. in d. Preßhefe 1166.

Technische Analyse.

Alkalische Probe d. Naphtaprodukte 119. Best. d. Feinheit d. Mehle 121. Unters. d. Paprikapfeffers 122. Nachw. v. Benzin 123. Best. d. Seide 240. Nachw. v. Urkundenfälschung mittels d. Photographie 240. Nachw. v. Nitronaphtalin in Mineralölen 240. Best. der flüchtigen Stoffe in der Seife 400. Der chemische Nachw. v. Pferdefleisch 485. Best. von Sand in Futtermitteln, Mehlen u. dergl. 486. Best. d. Wertes von Kognak mittels d. chem. Analyse 700. Ermittelung v. Petroleum bei vermutlicher Brandstiftung 748. Thomasschlacke 748. Futteranalyse 847. Chemische u. physikalische Prüfung d. Portlandcementes 847. 1016. Unters. v. Kautschukwaren 878. Unters. von Fleischkonserven 980. Wertbest. d. Wollfettes 1015. Nachw. v. Verfälschungen d. Thomasmehles 1102. Analyse d. äther. Öle 1102.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Flammenschutzmittel 241. Verbrennungswärme und Wasserverdampfung 243. Säurebeständiges Gewebe für Filtrierzwecke 808*. Technische Elektrolyse 879. Technische Anww. d. Elektrizität in d. organ. Chemie 880.

Apparate.

App. zur Beschleunigung d. Einw. v. Fll. auf Gase 123. Frasch's mechanischer Röstofen für Schwefelmetalle u. andere Zwecke 309. Absorptionsapp. 358. Reinigung d. Dampfkesselspeisewassers 529. 608. App. zur Destillation v. Teer 847*. Elektrolytische Abscheidung von Basen 1039*. Diaphragmen für elektrolytische Prozesse 1039*. Kohleelektroden 1039*. Verminderung d. elektrolytischen Energie 1072*. Quecksilberkathode für elektrolytische Zellen 1103*.

Metalloide.

Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft 63*.
Darst. v. Sauerstoff 63*. Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung 1103*.
Verbesserung beim Bleikammerprozefs 308. Anw. elektrischer Wärme zur Konzentration d. Schwefelsäure 358. Schwefelsäurefabrikation in Amerika 748. Rektifikation d. Schwefels. 933.
Darst. v. Chlor aus Salzs. 64*. Gewinnung v. Chlor aus den Abwässern der Sodafabrikation 615*. Darst. v. Chlor beim Ammoniaksodaprozefs 933. Darst. von Chlor 1103*. Braunsteinregenerierung 1125.
Best. v. KJ und Na-Acetat 880.
Fabrikation und Kompression des Stickstoffoxyduls 934.
Oxydation v. Terpenen 880.
Darst. von Borsäure und Borax 64*. 486. Fabrikation von Cyaniden 803*. Darst. v. Rhodanverbb. 847*. Darst. von Bleischwärze 1039*. Schwefelkohlenstoff 1126.

Alkalien, Glas, Salz etc.

Chem. Verhalten des Glases 243. Beobachtungen über Glas u. W. 309. Thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser 881. Neues Geräteglas 881.
Scharffeuerfarben 310. Anflug der Backsteine 530. Glasur der Töpferware 882.
Darst. v. Alkali 1039*.
Elektrische Zers. v. Alkalisalzen 190*.
Darst. v. Natriumdicarbonat u. von Soda 615*. Darst. v. Sulfaten, Aluminaten u. Carbonaten d. Kaliums u. Natriums 848*.
Fabrikation v. Alkalichromaten 608. Anw. d. Chloride v. Natrium u. Kalium 1040*. Darst. v. Alkalisilikat 1104*.
Gewinnung v. Ammoniak, Chlor- u. Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid 615*. Darst. v. Sulfat und anderen Salzen d. Ammoniaks 616*.
Reinigung von phosphathaltigem kohlensauren Kalk 64*. Darst. v. Barium- u. Strontiumhydroxyd mittels Elektrolyse 486*.
Darst. v. Krystallen oder krystallinischen Massen 616*. Basisches Aluminiumsulfat 883.

Metallurgie.

Abscheidung von Thonerde und Eisen aus weinsauren Laugen 64*. Fabrikation v. Eisenoxyd 1040*. Darst. v. Schwefel aus Schwefelkiesen 1104.
Darst. von Bleiweifs 616*. 848*. Dars. d. Alkalisalze der Orthobleis., bezw. der Metableis. 848*. Darst. von Bleiglätte 1040*. Fabrikation v. Bleiweifs 1040*. Darst. v. Bleiweifs 1131*.
Pyritic Smelting Prozefs 243. 244. 530. Anw. d. Elektrolyse bei chem-techn. Prozessen 530.
Darst. v. Kupfersulfat 804*.
Einw. des S auf Gufseisen 359. Schwefel im Eisen 980.
Frischen v. Roheisen mit gepreßtem Gas

487*. Entfernung v. Schwefel u. Phosphor aus Eisen und Stahl 664*. Oxydation u. Korrosion v. Eisen u. Stahl 785. Ausstellung der Versuchsanstalt auf der Weltausstellung zu Chicago 1893 359. Arten d. Vorkommens von Phosphor in Eisen und Stahl 1126. Siemens-Martin-Stahl 1126. Aluminiumlegierungen 609. Aluminiumindustrie 749. Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände 359. Verbindungsform des in d. abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels 444. Reduktion von Antimonerzen 616*. Umwandlung von Kupfer in Kupferoxyd 702*. Metallurgie des Bleies 1127. Koniferenhölzer 660. Extraktion v. Wismut 702*. Edelmetallverluste während d. Abtreibens in verschieden hohen Temperaturen 244. Entsilberung d. Werkbleies durch Zn-Al 244. Extraktion v. Gold und Silber 190*. Extraktion v. Gold 190*. Gold- u. Silbergewinnung 786. Gewinnung von Gold aus seiner Chloridlsg. 848*.

Verarbeitung der Metalle.

Darst. von Rostschutzanstrichmassen 487*. Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen 848*. 883. Elektrolytisches Kupferbad 887*. Dekorieren von Aluminium 1131*. Färben v. Messing 123.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Schlackencemente 660. Asphaltiermischung 702*. Cemento Scott 750. Analysen v. Puzzolanerde 750.

Zuckerfabrikation.

Einfluſs des Nichtzuckers auf die Fällbarbarkeit des Zuckers durch Kalk 128. Zuckerindustrie 124. Sogenannter türkischer Honig 244. Abnahme d. Zuckers in d. Rüben bei der Aufbewahrung 310. Melasseentzuckerung mittels Strontian 530. 531. Gärung d. Melassen 786. Beziehungen zwischen d. Zus. der Rübensamenknäule und d. Zuckergehalte der Rüben 787. Zuckerformen 1128.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Spiritusprüfung nach Gewicht 245. Gärungen in d. Rumdestillationen 359. Spiritus und Spirituspräparate 750. Künstliche Färbung der Liköre 883. Kornfuselöl 981. Die Blume des Whisky 1128.

Wein.

Analysen abnorm zusammengesetzter Weine 124. Untersuchung v. Süſsweinen 124. Saccharin im Wein 125. Tresterweine 245. Zusatz von Säuren zum Most und Wein 246. Fermente des Weines 246. Zus. des Muskatweines 246. Analyse einiger natürl. salzreichen Weine 247. Neue Methode d. Konzentration d. Mostes 247. Unters. von Medizinalweinen 247. Verhältnis zwischen Glycerin u. Alkohol in Naturweinen 310. Chem. Wrkg. von Abrastol auf Wein 444. Bildung von Mannit im Wein 531. 663. 1128. Zus. d. apulischen Weine 609. Weinstatistik für Deutschland 660. Lagerung bei geistigen Fll. u. Getränken 750. Angebl. Anwesenheit d. Weins. in den Weinen 750. Schwerschmelzigkeit feuerbeständiger Thone 787. Mannitweine 787. Abrastol 934. Konservierung d. Weine durch Na-Fluorsilikat 935. Weiſsweine 935. Weinstatistik für Elsaſs-Lothringen 982.

Bier.

Malz, Würze u. Bier 125. 360. Zus. des Weinessigs 247. Hafermalz 444. Teilweise Zers. d. Bieres etc. durch Kochen 445. Zus. d. Hopfens u. das Verh. des Hopfens zur Würze 531. Die im Karamelmalze enthaltenen Umwandlungsprodd. der Stärke 532. Saccharomyces farinosus u. Saccharomyces Bailii 609. Wasserlösliche Kohlehydrate d. Malzes 788. Eiweiſskörper in Bierwürze und Bier 788. Hopfengerbstoff 936. Behandlung von Reis für Brauzwecke 1040*. Atmung d. Malzes auf d. Tenne 1128. Behandlung v. Malz mit Preſsluft 1131*. Darst. eines isomaltosereichen Malzauszuges 1131*.

Andere.

Obstweinessig 936.

Allgemeines.

Beizen.

Zuckerverbb. d. Aluminiums, Eisens oder Chroms als Beizmittel 487*. Beizen v. Wolle mit Chrom 936.

Bleichen.

Erzeugung von Ätzweiſs u. Ätzfarben auf anilinschwarzem Grund 487*. Neues Bleichverfahren 703*. Polysulfin 789. Benutzung elektrochem. Prozesse auf d. Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei 884. Echtfärbung d. Baumwolle mit Benzidinfarbstoffen 982. Er-

zeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidophenylamin 1132*.

Färben.

Erzeugung v. braunen Farbstoffen auf d. Faser 64*. Drucken v. Teerfarben auf Anilinschwarzgrund 127*. Färben von Textilstoffen jeder Art in d. Indigogruppe 127*. Färben v. Wolle mit Sulfoss. v. Alizarinfarbstoffen 127*. Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe 446. 533. 792. Natur d. Kräfte, welche in d. Färberei zur Wirkg. kommen 533. Substantive Farbstoffe 789. Theorie d. Färberei 789. Färben tierischer Fasern 887*. Neue Darst. von Bister 937. Erzeugung von Farbstoffen auf d. Faser 943*. Färben und Drucken mit Anilinschwarz 1132*.

Teerfarbstoffe.

Fortschritte in d. Fabrikation und Anw. künstl. Farbstoffe 125. Darstellung von Auramin 127*. Darst. blauer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol 127*. Darst. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure 128*. Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 128*. 888*. Überführung von Rhodaminen in Farbstoffe 128*. 1133*. Darst. v. Azofarbstoffen 191*. Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfos. 192*. Darst. schwarz färbender Azofarbstoffe 192*. Darst. einer $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfos. 192*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure 192*. Darst. echter brauner Wollfarbstoffe aus gemischten Disazofarbstoffen 192*. Neues Farbebad für Probefärben 247. 360. Darstellung v. Polyazofarbstoffen 253*. Darst. von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan u. d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Benzidin 254*. Darst. d. $\alpha_1\beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfos. 254*. Darst. v. wasserlöslichen Nitrooxyanthrachinonfarbstoffen 254*. Darst. von substantiven Trisazofarbstoffen aus m-Phenylendiamin-p-sulfos. 254*. Erzeugung v. Polyazofarbstoffen auf d. Faser 255*. Darst. v. Tolylnaphtylaminsulfoss. 255*. Darst. v. Phenyl- u. Tolylnaphtylaminsulfoss. 255*. Darst. d. α_1-Naphtylamin- u. α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfos. u. der entsprechenden Perisulfonsulfosäure 255*. Darst. einer Monosulfos. d. $\alpha_1\beta_1$-Naphtohydrochinons 255*. Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen u. Phenolen 255*. Darst. von β-Naphtohydrochinonthiosulfos. 256*. Darst. von Naphtazarin 256*. Darst. beizenfärbender Nitrosoresorcinazofarbstoffe 256*. Darst. v. violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus p-Phenylendiamin 256*. Darst. v. gelben bis rotbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachryson 311*. Darst. v. braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysondisulfos. 311*. Darst. von Diazobenzols. 311*. Darst. d. p-Diamidophenylbenzimidazols 312*. Darst. v. Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus p-Diamidophenylbenzimidazol 512*. Künstlicher Indigo 360. Darst. d. α_1 Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfos. 364*. Darst. blauer Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 364*. Darst. v. Wolle schwarz oder rotbraun färbenden Farbstoffen 364*. Darst. v. Parafuchsin u. dessen Homologen 364*. 704*. Darst. d. α Naphtoltrisulfos. 365*. Darst. v. beizenfärbenden schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfos. 366*. Darst. von p-Amidophenolsulfoss. aus p-Nitrosophenol 366*. Darst. blauer basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe aus Dichlorbenzaldehyd 366*. Darstellung v. Rosindulinen u. von Sulfoss. derselben 367*. Darst. v. Orangefarbstoffen der Akridinreihe 367*. Darst. blauer basischer Farbstoffe 367*. Darst. d. Amidophenolsulfos. IV. 367*. Darst. von Trisazofarbstoffen aus gemischten Congofarbstoffen 367*. Darst. v. Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Amidophenolsulfos. 367*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfos. 368*. Darst. v. beizenfärbenden Monoazofarbstoffen aus diazotierter Amidophenolsulfos. 368*. Darst. alkylierter o-Nitraniline 487*. Darst. von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin 488*. Darst. von Trisazofarbstoffen aus Homologen des Diamidoazobenzols 488*. Darst. direkt färbender Disazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol 488*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin 488*. Darst. von Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol 488*. Oxindophenolfarbstoffe vom Gallanilid u. Gallo-p-toluid 534. Darst. von Azofarbstoffen 702*. Darst. von Basen durch Kondensation v. Tolidin, bezw. Dianisidin und Anilin mit Formaldehyd 703*. Darst. von α-Naphtylaminsulfoss. 703*. Darst. v. Rosindonsulfoss. 703*. Darst. v. Dinitroanthrachryson 704*. Darst. v. Anthracensulfos. aus Anthracen 704*. Darst. v. gelben Oxyketonfarbstoffen aus Protocatechus. u. Phenolen 704*. Darst. v. Lackfarben 704*. Darst. von reinem p-Xylidin 751*. Darst v. Kondensationsprodd. v. Formaldehyd u. Nitrophenolen u. Nitrophenoläthern 751*. Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfos. 751*. Darst. v. amidierten Alizarinfarbstoffen

durch Einw. v. Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivv. 752*. Darstellung nitrierter Basen aus Benzylidenverbb. primärer aromatischer Monamine 752*. Darst. v. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiaminmonosulfosäure 752*. Überführung tetraalkylierter Bernsteins.-Rhodamine in höher alkylierte Farbstoffe 887*. Darst. violetter Säurefarbstoffe d. Triphenylmethanreihe 887*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure 888*. Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 888*. Darst. einer $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure 888*. Darst. benzylierter Ketone aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon 888*. Oxydation v. Anilin 937. Neue Farbstoffe 938. Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamidbasen 942*. Darst. eines roten gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin 942*. Darst. wasserlösl. Induline 942*. Darst. von substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin u. Dianisidin 942*. Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen 943*. Darst. d. $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfos. 943*. Darst. v. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin 943*. Darst. v. Beizenfarbstoffen durch Reduktion d. Tetranitroanthrachrysons 943*. Darst. einer Naphtylendiamin-$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure 944*. Darst. v. Sulfoss. d. mono- u. dialkylierten Amidobenzhydrole 944*. Darstellung einer Trisulfos. des Triphenylpararosanilins 944*. Darst. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfos. 944*. Darst. eines blauen wasserlösl. Triphenylmethanfarbstoffes 983*. Darst. v. Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin 984*. Darst. einer α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure 1132*. Darst. von gelben Farbstoffen d. Akridinreihe 1132*. Darst. v. Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfos. 1132*. Überführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe 1133*. Darstellung v. α-Nitro-α-naphtylamin-β-sulfoss. 1133*. Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfos. 1133*. Darst. v. carboxylierten Indigofarbstoffen 1133*. Darst. v. Alkylsubstitutionsprodd. d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. 1134*. Darst. v. blauen Farbstoffen der Sulfosäuren der sekundären Diamidoditolyloxyphenylcarbinole 1134*. Darst. von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und α_1-Naphtol-β_3-sulfos. 1134*. Darst. von Thiodioxydiphenylmethansulfoss. 1134*. Darst. roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfos. S, bezw. -disulfos. S 1134*. Darst. v. Farbstoffen d. Alizarincyaninreihe 1135*. Darst. v. Säurefarbstoffen der Malachitgrünreihe 1135*. Darst. d. Farbstoffes aus p-Phenylendiamin u. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 1135*. Darst. von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen 1135*. Darst. grüner und blaugrüner Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 1136*. Darst. v. Tetranitroanthrachryson 1136*. Darst. von Nitrooxyanthrachinon 1136*. Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan 1136*. Darstellung v. Farbstoffen durch Reduktion d. Dinitroanthrachrysondisulfos. 1136*. Darst. einer bei der Oxydation Anthrachinon-β-disulfos. liefernden Anthracendisulfos. 1167*. Darst. beizenfärbender Thioninfarbstoffe 1167*. Darstellung v. Amidophenol- u. Amidokresolsulfosäure 1167*. Darst. v. Disazofarbstoffen mit der $\alpha_1\alpha_2$-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe in Mittelstellung 1167*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Indische Farbstoffe 1130.

Mineralfarben.

Fälschungen v. Farbstoffen 126. Darst. v. Bleiweiſs aus dem Bleioxyd d. Handels 365*. Darst. v. Bleiweiſs 365*. Darst. v. blauem Ultramarin aus dem als grünes Ultramarin bekannten Prod. 804*. Fabrikation v. Eisenoxydfarben 1040*.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. eines hellen Dachpappenanstriches 365*. Druck- und Stempelfarbe 752*. Darst. einer nicht nachklebenden Anstrichmasse 983*. Wetterfeste u. säurebeständige Anstrichfarbe 983*. Darst. feuer- und wasserbeständiger Anstrichmassen 984*. Anstrichmasse 1168*.

Photographie.

Belichtung u. chem. Wrkg. 126. Photographieren in d. Naturfarben 126. Lichtempfindliche Farbstoffe 126. Photographische Entwickler 191*. 804*. Direkte Negativreproduktion 446. Neue Fixiersalze 447. Similiplatinpapier 535. Neue Entwickler für Eisenchloridbilder 535. Kallitypie 535. Darstellung ultravioletter empfindlicher Platten 663. Photochem. Graphik 663. Lichtgerbung 793. Darst. photographischer Platten oder Films 804*. Theorie der chem. Entwicklung 884. Lichtempfindliche Nickelsalze 884. Entwickler für Eisenoxalatbilder 982. Entwickler für Bromsilbergelatine 983.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Erdölreinigungslauge 247. Chinesische Steinkohlenproben 1129.

Petroleum.

Natürl. brennbares Gas v. Torre u. Salsomaggiore 536. Entschwefelung v. übelriechendem Erdöl 610. Antibenzinpyrin 793. Schwefelverbb. im Petroleum 794. Petroleum u. Asphaltpflaster 794. Gewinnung von Rus aus natürl. Gas 794. 795. Canadisches Schwefelpetroleum 794. Petroleum 938. Dichten von Behältern für Petroleum 1168*.

Kohlenprodukte.

Gewinnung d. Benzols bei d. Verkokung der Steinkohlen 310. Selbstentzündung 939.

Gasfabrikation.

Künstliche Erzeugung von Petroleum 127. Reinigung von Leuchtgas 191*. Fortschritte in d. Ölgasbereitung 248. Darst. v. Ölgas 360. Dawsongas 536. Carburationsfrage 610. Wassergasfabrikation in New-York 663. Darst. von Leuchtgas 703*. Carburation des Leuchtgases mit Benzol 795. Wassergas 796. Darst. v. Gas aus Paraffinöl 939. Methode u. App. zur Umwandlung nicht gasförmiger Kohlenwasserstoffe 1069*. Kohlenwasserstoffe für Leucht- u. Heizzwecke 1069*. Verseifen oder Mischen v. Teeren, Ölen u. Kohlenwasserstoffen 1069*.

Heizung.

Brennstoffuntersuchung 249.

Zünd- und Sprengstoffe.

Explosive Gelatineverbb. 250. Ballistit u. Cordit 939. Explosion durch Na_2O_2 940. Phosphorreibzündhölzchen 1130. Darst. von α-Trinitrophenol- (bezw. -naphtol-) dinitroglycerin 1168*. Darst. gelatinierter Nitrocellulose 1168*.

Fette und Seifen.

Stearinpech 250. Carnaubawachs 251. Fabrikation konsistenten Fettes 251. Kontinuierliche Reinigung der Öle 251. Raffinationsverfahren v. Ölen, Fetten etc. 251. Verdicken trocknender Öle 804*. Reinigung v. Abfallölen 804*. Trennung d. Fettkörper v. verschiedenen Schmelzpunkten 940. Behandlung von Wollfett 1069*.

Gewinnung v. Seife u. Lanolin 191*. Firnis für japanische Arbeiten 251. Darst. v. Firnis mittels Elektrizität 805*. Analyse zweier Seifen 1131. Darst. von festen Kali- und Kalinatronseifen 1168*.

Löslichkeit dunkler Mineralschmieröle in Petroleumbenzin 361.

Faserstoffe.

Viscoid 865*. Behandlung v. Pflanzenfasern 1069*.

Imprägnieren v. Geweben 703*.

Harzleimung d. Papiers 252. Darst. von Ölfirnissen 366*. Färben v. Papier in d. Masse 612. Strohcellulose 798. Rückstände von Chemikalien im Papier 799. Farbenänderungen d. aus Sulfitstoff hergestellten Papiers auf dem Lager 799. Darst. eines Klebe-, Binde- und Eindickungsmittels aus Zellstoffablaugen 805*. Erzeugung von Gerbmaterialien, Klebstoff u. anderen Stoffen durch Osmose d. Sulfitzellstofflaugen 805*. Nitrocellulosehaltiges Filtrierpapier 1131.

Harze und ätherische Öle.

Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe 252. Darst. von Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden enthalten 365*. Darst. guajakharzhaltiger Polituren 366*. Vulkanisation d. Kautschuks 613. 664. Kautschukgegenstände 800. Darst. v. künstl. Kautschuk 804*. Darst. v. Kautschuksurrogaten aus trocknenden Ölen u. Chlorschwefel 984*.

Leder und Gerberei.

Gerben mit Extrakten 311. Entfärben u. Klären von gerbstoffhaltigen Fll. 366*. Saure Gärung in Gerbebrühen 801. Gerbt Tannin die tierische Haut? 802. Extraktion der Gerbmaterialien 802. Reinigung und Entfärbung von tanninhaltigen Fll. 805*. Rieselgerbung 941. Gärung in d. Lederindustrie 941.

Litteratur.

Tabelle der chemischen Elemente [361]. Konversationslexikon [362]. [567]. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chem. Zus. d. Körper [362]. Darst. v. Chlor u. Salzs. [363]. Anleitung zum Experimentieren [363]. Handbuch d. stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodukte [363]. Einführung in d. organ. Chemie [363]. Überblick über d. Elektrotechnik [566]. Anleitung zu elektrotechnischen Verss. [566]. Dampfspannkraftsmessungen [567]. Formulaire des Alcaloides et Glucosides [567]. Repetitorium der Differential- u. Integralrechnung [568]. Hand- u. Hilfsbuch [568]. Handbuch d. Stereochemie [700]. Lehrbuch der allgemeinen Chemie [700]. Gärungsorganismen [701]. Lehre v. d. Wellenberuhigung [701]. Mineralquellen Tyrols [702]. Unters. v. Nahrungsmitteln [885]. Die Alkalien [885]. Handlexikon d. Naturwissenschaften u. Medizin [886]. Solide Formeln [886].

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 1. 8. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Filippo Zecchini, *Brechungsvermögen des Phosphors.* Vf. hat das Brechungsvermögen in einigen organischen Phosphorverbb. bestimmt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden:

	Formel n		Formel n^2	
	μ_{Ha}	μ_D	μ_{Ha}	μ_D
Phosphenylchlorid, $P.C_6H_5.Cl_2$	16,19	17,47	8,29	8,79
Triphenylphosphin, $P(C_6H_5)_3$	24,34	26,16	11,18	11,79
Triäthylphosphorigsäureäther, $P(C_2H_5O)_3$	5,16	5,08	2,90	2,97
Triäthylphosphorsäureäther, $PO(C_2H_5O)_3$	—	7,50	—	4,17
Äthylphosphinchlorid, $P(C_2H_5O)Cl_2$ . .	14,36	14,10	7,93	8,10
Phenylphosphinsäure, $P(C_6H_5)O(OH)_2$.	—	5,07	—	2,81

In den die Phenylgruppe enthaltenden Derivaten ist, mit Ausnahme der Phenylphosphinsäure, das atomistische Brechungsvermögen des Phosphors sehr hoch, am höchsten im Triphenylphosphin, für das man einen höheren Wert findet, als für alle anderen bis jetzt untersuchten Verbb., denn auch für das Phosphordijodid hat man nur 24,12 (Formel n) und 9,92 (Formel n^2). Diese Thatsache hat mit der anderen vom Vf. früher gefundenen viel Ähnlichkeit, daſs der Stickstoff im Anilin die atomistische Brechung 6,90 (n) und 3,07 (n^2), während im Triphenylamin diese Werte auf 18,81 (n) und 8,32 (n^2) steigen.

Vergleicht man Phosphenylchlorid mit Phosphortrichlorid, so ergiebt sich, daſs die Substitution des Phenyls für das Chlor eine Steigerung im Brechungsvermögen hervorgebracht hat, die namentlich für die Formel n bemerkenswert ist:

	Formel n	Formel n^2
Phosphortrichlorid, PCl_3	14,89	8,32
Phosphenylchlorid	17,47	8,78

Im Äthylphosphinchlorid ist die atomistische Brechung des Phosphors wenig verschieden von der im Trichlorid. Es ist ferner bemerkenswert, daſs für das Äthylphosphinchlorid und für den Strahl D sich eine geringere atomistische Brechung ergiebt, als für den Strahl H_α. Es hängt dies nach der Meinung des Vfs. damit zusammen, daſs es sich um eine Verb. mit kleiner Dispersion handelt, die relativ viel H und Cl enthält, Elemente, die für den Strahl D gröſsere atomistische Konstanten haben, als für den Strahl H_α.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten der beiden Äther, des Triäthylphosphorigsäure- und des Triäthylphosphorsäureäthers. Beide Äther verhalten sich ganz verschieden von den freien Säuren. Zunächst ist der Wert verschieden, der sich für den Phosphor ergiebt. Aus der phosphorigen Säure hat man die Zahlen 5,94 (n) u. 2,77 (n^2) und aus der Phosphorsäure die Zahlen 4,08 (n) und 1,46 (n^2). Während ferner die Differenz zwischen der molekularen Refraktion des Triäthylphosphorigsäureäthers und des Triäthylphosphorsäureäthers 5,94 (n) u. 3,69 (n^2) ist, ist die Differenz

zwischen der Phosphorsäure [23,95 (n); 14,25 (n^3)] und der phosphorigen Säure [22,02 (n); 13,15 (n^3)] kaum 1,95 (n) und 1,10 (n^3). Noch anders verhält sich die Sache bei dem Vergleiche des Dinatriumphosphats, Na_2HPO_4 [29,12 (n); 16,52 (n^3)], mit dem Dinatriumphosphit, Na_2HPO_3 [26,00 (n); 14,66 (n^3)], wo die Differenz 3,12 (n) und 1,87 (n^3) ist. Aus dem Vergleiche der beiden Äther ergiebt sich also für den doppelt gebundenen (Aldehyd) Sauerstoff fast der doppelte Wert von dem gewöhnlich angenommenen, aus dem Vergleiche der beiden Äther ungefähr die Hälfte dieses Wertes, u. aus dem Vergleich der beiden Salze fast der normale Wert. Welcher von beiden Äthern verhält sich nun anormal?

Betrachtet man den Phosphorsäureäther als entstanden durch Vereinigung von drei Mol. A. mit einem Mol. Phosphorsäure unter Abscheidung von drei Mol. H_2O, so erhält man für die molekulare Refraktion 69,64, gefunden wurde 69,09 (n), und 41,60 (n^3), gefunden 41,79. Für den Phosphorigsäureäther hat man nach derselben Rechnung 67,71 (n), gefunden 63,34, und 40,50 (n^3), gefunden 38,12 (n^3). Es scheint also, dafs es das Triäthylphosphit ist, das sich in anormaler Weise verhält, während das Verhalten des Phosphats normal ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 193—99. [1/10.* 93.].) SACHSSE.

G. Carrara, *Die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zu dem optischen Rotationsvermögen.* Diese Beziehungen lassen sich nach NERNST dahin zusammenfassen, dafs Salze, die ein optisch-aktives Ion enthalten, ein gleiches Rotationsvermögen haben müssen, wenn sie sich in äquivalenten Lsgg. im Zustande vollkommener Dissociation befinden. Durch die bis jetzt vorliegenden Unterss. ist indes in der ganzen Frage das letzte Wort noch nicht gesprochen, und Vf. suchte daher zu entscheiden, ob auch bei einer Base, die sich im freien Zustande oder als Salz eigentümlich gegen das polarisierte Licht verhält, bei Beobachtung verd. Lsgg. der Salze sich Werte finden, die im Einklange mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation stehen. Die fragliche Base ist das Nikotin. Dasselbe ist bekanntlich stark linksdrehend, $[\alpha]_D = -161{,}55$. In wss. Lsgg. sinkt das Rotationsvermögen stark, so dafs man für c = 9,0152 $[\alpha]_D = -75{,}53$ hat. Die Salze in wss. Lsg. haben eine geringe Rechtsdrehung, während sie in alkoh. Lsg. nach links ablenken. Das Rotationsvermögen des Sulfats, Chlorhydrats und Acetats des Nikotins wurde von SCHWEBEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2850) bestimmt, aus dessen allgemeinen Gleichungen Vf. für unendliche Verdünnungen folgende Werte für $[\alpha]_D$ berechnet:

Sulfat +13,86, Chlorhydrat + 14,37, Acetat + 13,21.

Vf. hat nun ebenfalls das Rotationsvermögen von drei Nikotinsalzen bestimmt, und zwar von zwei Salzen mit starker Mineralsäure, Bromhydrat und Nitrat, u. von einem Salze mit schwacher Säure, dem Propionat. Die erhaltenen Werte für $[\alpha]_D$ und für die beigesetzten Konzentrationen (c) waren:

Bromhydrat (c = 9,0) 12,17; Nitrat (c = 8,34) 12,58; Propionat (c = 8,74) 12,18.

SCHWEBEL hatte für geringe Konzentrationen gefunden:

Chlorhydrat 14,44, Sulfat 14,52 Acetat 13,81.

Mit Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten bei der Unters. verd. Lsgg. von Nikotinsalzen sind diese Zahlen als unter sich sehr übereinstimmend anzusehen. Diesen Thatschen reiht Vf. noch einige andere an, die er einer in der Veröffentlichung begriffenen Arbeit von ZECCHINI entnimmt. Hiernach findet man in wss. Lsg. für Coniinchlorhydrat $[\alpha]_D = +0{,}27$ und für das Bromhydrat ebenfalls +0,27, für das Chlorhydrat in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = +4{,}56$ und für das Bromhydrat ebenfalls in alkoh. Lsg. +4,28.

Nach diesen Thatsachen scheint es also festzustehen, dafs die aktiven Salze einer aktiven Base oder Säure in wss. Lsg. dasselbe Rotationsvermögen haben, wenn man

sie unter geeigneten Umständen vergleicht. Bedenkt man die grofsen Schwankungen, die das Rotationsvermögen mit der Änderung des Lösungsmittels u. der Konzentration erleidet, so ist die Wichtigkeit dieser Thatsache unleugbar, und es scheint unzweifelhaft, dafs die Theorie der elektrolyischen Dissociation damit im Einklang steht und eine rationelle Erklärung davon giebt. Andererseits kann man auch gewisse Einwendungen machen. Zunächst müfste das Rotationsvermögen der Säure und der Base in verd. Lsg. gleich dem der Salze sein, was nicht der Fall ist bei der Weinsäure, Camphersäure, Äpfelsäure und den Basen. Dennoch ist dieser Einwand nicht sehr stichhaltig, da es sich um schwache und daher in Lsg. wenig dissociierte Basen und Säuren handelt. Vf. arbeitet augenblicklich über das Rotationsvermögen der Amylschwefelsäure und ihrer Salze, dieselbe ist eine energische Säure und mufs, wenn die Theorie richtig ist, in verd. Lsg. dasselbe Rotationsvermögen wie ihre Salze haben. Auch die Untersuchung, die Vf. über das Diisoamylamin und Triisoamylamin unternommen hat, von denen die erste eine genügend starke Base ist, scheint gute Resultate zu geben. Andererseits hat man gefunden, dafs die Chininsäure, die eine schwächere Säure als die Äpfelsäure und Weinsäure ist, dasselbe Rotationsvermögen hat wie ihre Salze. Man kann indes sagen, dafs die Säure dasselbe Rotationsvermögen habe wie ihr Ion, was nichts befremdendes haben würde.

Ein stärkerer Einwand würde noch der folgende sein: Bei vielen Alkaloidsalzen, die aus einer schwachen Base und Säure bestehen, scheint es sich häufig um eine vorwiegende hydrolytische Dissociation in Base und Säure zu handeln. In diesem Falle kann die Thatsache der gleichen Rotation nur durch die Annahme erklärt werden, dafs man in der Lsg. die Rotation der freien Base hat. Dafs dies aber nicht der Fall ist, geht namentlich aus dem vom Vf. untersuchten Nikotin hervor, das als Base eine sehr starke Linksdrehung hat, während die Salze schwach rechts drehen. Trotz aller Schwierigkeiten scheint die Theorie der elektrolytischen Dissociation doch der gröfsten Zahl der Beobachtungen sich anzupassen, während jede andere Hypothese ganz unzureichend ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 148—54.)

SACHSSE.

Felice Garelli, *Das kryoskopische Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie das Lösungsmittel.* In einer früheren Arbeit, die gemeinsam mit FERRATINI ausgeführt wurde (**92**. II. 524), haben beide Vff. mehrere neue Beobachtungen von Fällen mitgeteilt, bei denen die nach der Theorie zu geringe Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Lsg. ohne Zweifel bedingt war durch die Krystallisation eines Gemenges der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel, d. h. durch die Entstehung einer festen Lsg. Das bemerkenswerteste Resultat, das aus diesen Versa. sich ergab, war, dafs diese Erscheinung nur in solchen Fällen eintritt, wo eine besondere Beziehung zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und des gelösten Körpers vorhanden ist. Die neuerdings vom Vf. allein fortgesetzten Versa. zeigen, dafs die Bildung fester Lsgg. innig mit der Konstitution der Körper verknüpft ist, die als Lösungsmittel und als gelöste Substanz fungieren. In welcher Weise die Ähnlichkeit der Konstitution auf die Erscheinung spezieller von Einfluſs ist, läfst sich vorderhand noch nicht sagen. Der Einfluſs der chemischen Funktion ist auszuschliefsen. Wahrscheinlicher ist, dafs die Form des Moleküles der entscheidendere Faktor ist. Um zu entscheiden, wie dieser Effekt des Mol. zu verstehen ist, sind neue Versa. nötig, die sich auf homologe Körper derselben Reihe, auf Körper, die sich von einander durch einfache oder doppelte Bindung unterscheiden, u. auf Fälle von optischer und geometrischer Isomerie beziehen müssen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 354—82. 31/10. 93. Bologna.)

SACHSSE.

J. Fayollat, *Alkalische Methyl- und Äthyltartrate.* Vf. teilt die folgenden polarimetrischen Bestimmungen mit, die im 2 dcm-Rohre ausgeführt wurden. I be-

deutet das Gewicht der Substanz in 25 ccm, II die polarimetrische Ablenkung und III das daraus berechnete $[\alpha]_D$:

	I	II	III
Weinsäure	0,4740	+0,61	+16,1
Methylweinsäure	0,5183	+0,75	+18,1
Lithiummethyltartrat	0,5370	+1,14	+26,5
Ammoniummethyltartrat	0,5727	+1,28	+28,0
Natriummethyltartrat	0,5883	+0,99	+21,0
Kaliummethyltartrat	0,6393	+1,16	+22,7
Äthylweinsäure	0,5630	+0,98	+21,8
Lithiumäthyltartrat	0,5822	+1,34	+28,8
Natriumäthyltartrat	0,6328	+1,39	+27,5
Kaliumäthyltartrat	0,6825	+1,40	+21,6
Calciumäthyltartrat	0,6226	+1,21	+24,3
Bariumäthyltartrat	0,7767	+1,26	+20,3

Mit Ausnahme der Messungen, die sich auf das Ca- und Ba-Salz beziehen, beziehen sich sämtliche Beobachtungen auf Fll., die dieselbe Anzahl von Molekülen in demselben Vol. enthalten. Die Verdünnung entspricht annähernd einem Grammmoleküle in 8 l W. u. für die wl. Ca- und Ba-Salze einem Grammoleküle in 16 l W. Bleiben diese beiden Salze unberücksichtigt, so sieht man, dafs in jeder Reihe die Ablenkungen der Alkalisalze sehr annähernd gleich sind, was einem für die verschiedenen Salze derselben Reihe nahezu gleichen Dissociationszustande entspricht. Leider waren die Salze in A. zu schwer löslich, um genaue Bestimmungen zu gestatten, Vf. hebt daher aus den Bestimmungen in alkoh. Lsg. nur hervor, dafs die Methyl- und Äthyltartrate ihre Rechtsdrehung beibehalten. (C. r. **117**. 630—33. [6/11.* 93.].) SACHSSE.

W. Ostwald, *Über chemische Energie.* In demselben Prinzip, der Energie, welches allen Zweigen der quantitativen Wissenschaften gemeinsam ist, besteht auch dasjenige, was die einzelnen Disziplinen trennt. Chemische Energie ist von mechanischer, thermischer und elektrischer verschieden, und Fortschritte können nur gemacht werden, wenn die Gesetze jeder Art von Energie aus ihren eigenen Erscheinungen erforscht werden, während vorzeitige Analogien etwa zwischen chemischer und mechanischer Energie auf Abwege führen. Die chemische Energie läfst sich wie jede andere in die Faktoren der Intensität und Kapazität zerlegen. Die Lehre von der Intensität der chemischen Energie oder das chemische Potential umfafst einen grofsen Teil derjenigen Erscheinungen, die früher unter dem vagen Namen der Affinität zusammengefafst worden sind. Aus der Unmöglichkeit, ein perpetuum mobile zweiter Art zu bilden, ergeben sich die Bedingungen, unter welchen Energie sich im Gleichgewicht oder in Bewegung befindet. Weil in den meisten Ausdrücken für den Gleichgewichtszustand der Energie der Zeitfaktor nicht enthalten ist, können wir nicht von vornherein bestimmen, wenn zwei Systeme von verschiedenem Potential auf gleiches Potential gelangen. Die hierfür nötige Zeit kann eine überaus lange sein, und hieraus erklärt es sich, weshalb, trotzdem eine unendlich lange Zeit vor uns liegt, nicht inzwischen alle Potentialunterschiede sich ausgeglichen haben. In den lebenden Wesen sind bestimmte Möglichkeiten gegeben, durch welche vorhandene Potentialunterschiede immer dann zum Ausgleich gebracht werden, wenn der Organismus die Umwandlung chemischer Energie in andere Energiearten erfordert. Lebende Organismen verhalten sich wie katalytisch wirkende Körper. Sie können die Geschwindigkeit der Rkk., die zum Ausgleich von Potentialunterschieden dienen, beschleunigen oder verzögern, aber sie können keine neuen Potentialunterschiede

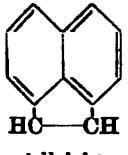
schaffen. Das Problem der Wirkungsart katalytischer Substanzen ist noch nicht gelöst. Ein Anfang zur Lsg. dieses Problems liegt in der Erkenntnis, daſs Wasserstoffionen gewisse chemische Rkk., die sonst langsam erfolgen, proportional ihrer Anzahl beschleunigen können. So hat die scheinbar abstrakte physikalische Chemie enge Beziehungen zum wirklichen Leben, und von ihr aus wird ebenso wie auf technische Probleme auf das Geheimnis des Lebens ein Licht geworfen werden. (Worlds Congress of Chemists [26/8.* 93.] J. Amer Chem. Soc. **15**. 421—30.) BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Die Grundlagen der chemischen Theorie.* Der Beginn aller Wissenschaften und so auch der Chemie besteht im Sammeln von Thatsachen, und erst auf dieses deskriptive Stadium kann das zweite Stadium der rationellen Begründung folgen. Ausgangspunkt einer rationellen Chemie ist der Energiebegriff; die Hauptsätze desselben sind: „Die Energie des Universums ist konstant", und „unbegrenzte Umwandlung einer Energie ohne Intensitätsdifferenzen ist unmöglich". Hieraus werden die Hauptsätze des chemischen Gleichgewichts abgeleitet. Der Begriff der freien Energie, welche in Arbeit übergeführt werden kann, wird entwickelt und von der gebundenen Energie, die nur in Wärme übergehen kann, getrennt. Nur die Verminderung der freien Energie kann die chemischen Umsetzungen herbeiführen, und von allen möglichen Rkk. wird nicht diejenige eintreten, die die meiste Wärme entwickelt oder die gröſste Summe von Wärme und Arbeit, sondern diejenige, bei welcher die gröſste Abnahme der freien Energie stattfindet. Ein Hindernis in der Entwicklung der theoretischen Chemie war die vorschnelle Annahme der kinetischen Hypothesen. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 430—48. 19/9. 93.) BODLÄNDER.

Charles F. Mabery, *Wie Chemie am besten gelehrt wird.* Die vom Vf. aufgestellten allgemeinen Gesichtspunkte über die Zeiteinteilung beim Unterricht in der Chemie in Mittelschulen beziehen sich auf die besonderen Verhältnisse der nordamerikanischen Schulen. (Worlds Congress of Chemists [26/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 463—75.) BODLÄNDER.

Margaret D. Dougal, *Über den Unterricht in der anorganischen Chemie.* Die Verfasserin bringt einen ausführlichen Auszug aus dem Vortrage von LOTHAR MEYER (**93**. II. 252). (Chem. News **68**. 223—25. 237—38. 247—48. 260—61.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe.* X. *Gefärbte Kohlenwasserstoffe.* (Forts. zu **93**. I. 810.) GRÄBE giebt (**93**. II. 479) an, daſs das von BEHR und VAN DORP dargestellte Acenaphtylen $C_{12}H_8$ gelbe Farbe habe, und nimmt an, daſs die Farbe dieses KW-stoffes und die des roten aus Fluoren erhaltenen KW-stoff durch die Gruppe C : C veranlaſst sei. Das Nichtauftreten von Farbe in anderen Äthylenderivaten schreibt GRÄBE einem sekundären Einfluſs der substituierenden Gruppen zu. Dagegen wendet der Vf. ein, daſs mit Ausnahme des Jodoforms kein gefärbtes Glied einer Reihe bekannt ist, bei welchem nicht das Ausgangsglied der Reihe gleichfalls gefärbt ist. Eine Betrachtung der nebenstehenden Formel des Acenaphtens ergiebt, daſs die Kohlenstoffatome des einen Kerns an den zur Linken gezeichneten Benzolkern in o-Stellung und durch Äthenoïdbindung festgehalten seien, daſs also der KW-stoff ein o-chinonartiger Körper sei. Die äuſsere Bindung verursacht vielleicht, daſs die Farbe des KW-stoffs so viel intensiver ist, als z. B. diejenige des Anthracens. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 255.) BODLÄNDER.



F. R. Barrell, G. L. Thomas und **Sydney Young**, *Trennung von drei Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation.* Nach den Unterss. von F. D. BROWN ist die Menge zweier Substanzen in dem Dampf ihres Gemisches in jedem Moment propor-

tional den Gewichten der Substanz in der Blase und dem Verhältnis ihrer Dampfdrucke. Ist c dies Verhältnis, ξ und η die Mengen der beiden Fll. in der Mischung, so ist $\frac{d\xi}{d\eta} = \frac{c\xi}{\eta}$. Durch Integration, wobei c als konstant angenommen wird, erhält man Kurven, aus denen man die Zus. des Destillats in verschiedenen Epochen der Destillation ablesen kann. Wenn ein ähnliches Gesetz auch für Gemische von drei Fll. A, B und C gilt, so muſs $\frac{1}{a}\frac{d\xi}{\xi} = \frac{1}{b}\frac{d\eta}{\eta} = \frac{1}{c}\frac{\delta\zeta}{\zeta}$ sein. Für Methyl-, Äthyl- und Propylacetat sind a, b und c, resp. 4, 2 und 1. Es wurden Kurven gezeichnet, welche die Zus. der Destillate eines Gemisches dieser drei Fll. ausdrücken. Aus diesen Kurven ergiebt sich die groſse Schwierigkeit, die mittlere Fl. von den beiden extremen zu trennen, wiewohl es leicht ist, A von C zu scheiden. Eine Betrachtung der Kurven lehrt, daſs es zweckmäſsig ist, zunächst die Fl. in zwei Fraktionen zu zerlegen, deren eine alles A und einen Teil von B, und deren zweite den Rest von B und alles C enthält. Die beiden Fraktionen werden dann wie gewöhnlich fraktioniert. Dies wurde bei dem erwähnten Gemisch der drei Acetate mit gutem Erfolge praktisch erprobt. (Physical Society [10/11.* 93.]; Chem. News **68**. 255—56. 24/11. 93.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungswärme der wichtigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 547—65; C. **93**. II. 252.) ARENDT.

F. Stohmann und **Langbein**, *Hydrierung geschlossener Ringe* (IV). Auf Grund des früher gefundenen Energiezuwachses bei der stufenweisen Hydrierung der Terephtalsäure und o-Phtalsäure haben Vff. den Wärmewert der einzelnen Hydrierungsstufen einer Anzahl von Verbb. berechnet und in der vorliegenden Arbeit an den Hydrierungsstufen des Benzols, welche von v. BAEYER dargestellt sind, geprüft und in Übereinstimmung mit ihren Berechnungen gefunden. Auf Grund der thermischen Verhältnisse kommen Vff. zu dem Schlusse, daſs im Benzolkerne nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein können; die Bindungen sind am festesten im intakten Benzolkerne, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroderivaten und haben in den Hexahydroderivaten eine Festigkeit, welche zwischen der des ursprünglichen Kernes und der der ersten Hydrierungsstufen steht. (J. pr. Chem. **48**. 447 bis 453. Juni 1893. Leipzig.) FROMM.

Anorganische Chemie.

A. Wolkowicz, *Ozon im Sinne des periodischen Systems.* Für Verbindungen der Sauerstoffgruppe lassen sich im Sinne des periodischen Systems folgende Formeln ableiten:

$$H_2RO,\quad H_2RO_2,\quad H_2RO_3,\quad H_2RO_4,$$

resp. für die Anhydride:

$$R,\quad RO,\quad RO_2,\quad RO_3.$$

Substituiert man R durch O oder S, so erhält man:

$$H_2OO,\quad H_2OO_2,\quad H_2OO_3,\quad H_2OO_4,$$
$$H_2SO,\quad H_2SO_2,\quad H_2SO_3,\quad H_2SO_4,$$
$$O,\quad OO,\quad \mathit{OO_2},\quad OO_3,$$
$$S,\quad SO,\quad \mathit{SO_2},\quad SO_3.$$

Es wäre demnach Ozon analog der schwefligen S. konstituiert und müſste also auch in seinen Eigenschaften Analogien zeigen. Beide sind Gase und zeigen einen eigentümlichen Geruch, der bei den höheren Gliedern derselben Reihe allmählich ab-

nimmt, ihre wss. Lsgg. dissociieren, beide entfärben Farbstoffe. Konz. Ozonwasser scheint Lackmuspapier wie S. zu röten, ehe die bleichende Wirkung hervortritt. Beide bilden sich bei Verbrennung und bei elektrischer Entladung. Möglicherweise existieren auch den schwefligs. Salzen analog zus. Salze der Formel $M_2O.O_2$. Es gehört hierhin vielleicht das bekannte Kaliumtetroxyd K_2O_4, welches eigentümlicherweise auch reduzierende Eigenschaften besitzt wie K_2SO_3. (Z. anorg. Ch. **5**. 264—65. 13/11. [August.] 93. Zürich.) MUHLERT.

B. Liljensztern u. **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure.* MONTEMARTINI hat kürzlich behauptet (**92**. II. 313), daſs Stickstoffperoxyd noch in einer 30%ig. Salpetersäure bestehen könne, wonach es scheinen müſste, daſs salpetrige S. in Säuren, welche über 30% HNO_3 enthalten, nach folgender Gleichung:

$$HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O$$

zersetzt würde. Vff. konnten nun nachweisen, daſs Säuren mit über 60% HNO_3 noch salpetrige S. neben Untersalpeters. enthalten können. Die betreffende Säure wurde hergestellt durch Vermischen einer S. vom D. 1,3973 mit flüssigem Stickstoffperoxyd. Durch die S. wurde ein Strom reiner CO_2 geführt und die Gase in reiner H_2SO_4 absorbiert, nachdem sie in einer $^1/_2$ m langen, mit Bimsstein gefüllten Röhre zunächst von mitgerissener HNO_3 befreit waren. Danach traten die Gase noch durch $KMnO_4$-Lsg. Bei der Absorption der nitrosen Gase finden folgende drei Rkk. statt:

$$1.\ N_2O + H_2SO_4 = OHSO_2ONO + HNO_3,$$
$$2.\ N_2O_4 + 2NO + 4H_2SO_4 = 4OHSO_2ONO + 2H_2O,$$
$$3.\ N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2HOSO_2ONO + H_2O.$$

Ist ein Überschuſs an NO vorhanden, so muſs in der Absorption das Verhältnis des Gesamtstickstoffs zum Salpetrigsäurestickstoff = 1 : 1, und die $KMnO_4$-Lsg. teilweise reduziert sein. Anderenfalls muſs das Verhältnis >1 sein. Dasselbe war nun thatsächlich = 1,324 : 1, und die $KMnO_4$-Lsg. zeigte keine Spur einer Reduktion. Enthielte die S. nun N_2O_4, so müſste das Verhältnis = 2 : 1 sein. Es war also auch salpetrige S. zugegen. Indem die Vff. die nitrosen Gase vor dem Eintritt in die H_2SO_4 mit Luft mischten, erhielten sie ein Stickstoffverhältnis von 1,882 : 1. Daſs dasselbe nicht, wie erwartet, = 2 : 1 wurde, erklären Vff. durch ungenügende Mischung der Gase mit Sauerstoff. (Z. anorg. Ch. **5**. 288—92. 13/11. [11/10.] 93. Manchester und Warschau.) MUHLERT.

Otto Mühlhäuser, *Silicium-Kohlenstoff (Carborundum).* Erhitzt man ein Gemenge von SiO_2 u. C im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temperatur, so entweicht CO, und es entsteht ein neues Mineral, das je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien aus farblosen, gelblichen oder bläulich-grünen Krystallen besteht. Der Siliciumkohlenstoff wurde von EDWARD G. ACHESON entdeckt, der durch Lösen von C in Thon C in Diamant umkrystallisieren wollte. Er bediente sich zu seinen Verss. der elektrischen Lichtanlage des Städtchens Monongahela-City. Bei seinem ersten Vers. brachte er in ein eisernes Becken, dessen Wände mit Kohle ausgefüttert waren, eine Mischung von Thon mit C. In die Mischung tauchte eine mit dem Stromtransformator (zwei mit Asbest isolierte Leitungskabeln) verbundene Kohlenelektrode, das andere Ende des Konverters wurde mit dem Becken verbunden. Beim Hindurchgehenlassen des Wechselstromes kam die M. in heftige Rk. An der Kohlenelektrode hatten sich beim Erkalten wenige glitzernde, flimmernde, blaue Krystalle von auſserordentlicher Härte abgesetzt, die der Entdecker für eine Verb. von kryst. C mit kryst. Al_2O_3 (Korund) hielt und deshalb Carborundum, von Carbon und Corundum, nannte. Später trat an Stelle des Thones Sand, und als C-Quelle dienten gepulverte

Kohlenelektroden und als Flufsmittel wurde NaCl zugesetzt. Stets gewann man nur wenige Gramm an Carborundum. Wurde an Stelle der Kohlenelektroden Koks verwendet, so traten Schwierigkeiten auf, welche auch die Verwendung des Prod. als Abrasivmittel schädigten. Vff. beteiligte sich nun an den Verss. und fand, dafs Carborundum im wesentlichen aus SiC besteht. Das Prod. kam erst nur in Form verschieden feiner Pulver, später in Form von Schleifrädchen, Wetzsteinen etc. auf den Markt, nachdem das Darstellungsverfahren patentiert worden war.

Zur Darst. von SiC im Grofsen verwendet man jetzt nur noch Sand und Koks u. NaCl als Zuschlag. NaCl macht die erkaltete Reaktionsmasse zusammenbackend, erleichtert die Trennung der unverbundenen Sand-Kohlemischung von dem SiC und erschwert endlich das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche. Neben der Hauptreaktion gehen noch eine Anzahl von Nebenreaktionen einher, deren Chemismus Vf. noch nicht aufgeklärt hat. Aus den beigemengten Oxyden: Fe_2O_3, CaO, MgO etc. entstehen vermutlich Carbide u. ebenso wahrscheinlich aus den Phosphaten, Silikaten und Sulfaten der fremden Elemente. Bei Verwendung von frischem Koks bilden sich aufserdem stets KW-stoffe.

Aus der vollständigen Analyse der Ausgangsmaterialien berechnet sich folgende chemische Zusammensetzung der Mischung von 100 kg Koks, 100 kg Millington-Sand und 25 kg Salz:

Rohstoffe	C	H_2O	SiO_2	P_2O_5	SO_3	NaCl	$Fe_2(Al_2)O_3$	CaO	MgO
100 kg Koks	90,24	0,28	5,53	0,05	0,00	0,03	3,91	0,18	0,06
100 „ Sand	0,06	0,01	99,55	—	—	—	0,29	0,07	0,02
25 „ Salz	—	0,11	—	—	0,13	24,63	—	0,12	—
	90,30	0,40	105,08	0,05	0,13	24,66	4,20	0,37	0,08

Die thermoelektrische Anlage. Die Erhitzung der M. geschieht in einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen. Über dem Troge ist ein Abzug für die Gase angebracht. Die aus Kohlencylindern bestehenden Elektroden sind mit dem Stromtransformator verbunden, letzterer mit dem Wechselstrom-Dynamo (Alternating-Current-Dynamo). Aufserdem sind vorhanden: Dampfkessel, Dampfmaschine und Ofen. — Die Einlage der Materialien in den Ofen geschieht derart, dafs man die M. gleichmäfsig um einen die Elektroden verbindenden C-Kern anordnet. Man läfst nun zur Erzeugung der Reaktion den Strom durch den C-Widerstand gehen, wodurch dieser und die Mischung warm, heifs, rot-, gelb- u. endlich hell weifsglühend wird. Gase entstehen und verbrennen nach Art der Irrlichter, indem die Flammen von einer Stelle zur anderen hüpfen, unter Detonationen. Ist NaCl geschm., so entstehen in der Masse Krater, die gelbe Flammen zeigen und das Bild eines thätigen Vulkans darbieten. Sobald die Gasentwicklung einige Zeit aufgehört hat, wird die Stromzufuhr unterbrochen und die M. erkalten gelassen. — Struktur der Reaktionsmasse. Der Durchschnitt der Reaktionsmasse zeigt das in der Fig. 1 skizzierte Bild. Man erkennt deutlich sieben sich schalenförmig umhüllende Schichten. *A* ist der unverändert gebliebene Wärmeradiator, bezw. Kohlewiderstand, *B* eine denselben umgebende Graphitzone, *C* die Zone des kryst. Siliciumcarbids, *D* eine Schicht amorphen Siliciumcarbids, *E* eine zwischen den Schichten *D* und *F* in Nestern vorkommende Schicht eines mineralischen Fasermaterials, *F* die Zone der wenig veränderten ursprünglichen Mischung und *G* eine harte, viel NaCl enthaltende Schale.

Die Graphitzone B, eine schwarze Krystallschicht, besteht nach A zu aus reinem hexagonalen Graphit, in den nach *C* gelegenen Teilen aus harten Krystallen

von folgender Zus.: 30,49% Si; 68,26% C; 0,77% $Fe_2(Al_2)O_3$; 0,48% CaO. Die schwarzen Krystalle hängen mit den grünen Krystallen von C innig zusammen und bilden mit ihnen einen Mantel um den Kern. Die Krystalle der äufseren Schicht bestehen im wesentlichen aus SiC und liefern beim Veraschen SiC-Krystalle von allen Farben des Regenbogens. — Zone C, das kryst. SiC, bildet das Hauptprod. der Einw. des C auf SiO_2 unter Mitwirkung des Wechselstromes. Der innere Teil besteht aus einer schwarzen Graphitschale, der äufsere grüne Teil aus fast reinem SiC. Letzterer Teil besitzt ein strahlig kryst. Gefüge. Die Krystalle erscheinen im reflektierten Licht gelbgrün, graublaugrün, blaugrün, auch smaragdgrün. Zerbricht man die Krystallbrocken im Mörser, so erhält man die einzelnen Krystalle, die u. Mikr. farblos sind oder gelb- bis blaugrüne Farbe zeigen. Selten trifft man saphirblaue Krystalle an, während sonst alle Farben von gelb bis smaragdgrün auftreten. Die Krystalle sind durchsichtig und bilden rhombische Tafeln oder Plättchen

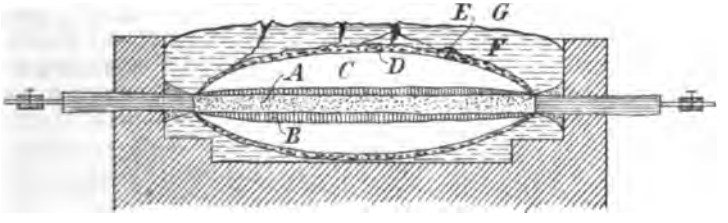


Fig. 1.

mit scharfen Winkeln. Die glatten, glas- u. diamantglänzenden Flächen reflektieren das Licht. Der Bruch ist muschelig. In den Spalten und Höhlungen in der Nähe der Elektroden, wo sich die Krystalle frei entwickeln konnten, treten die reinsten u. schönsten Individuen auf u. oft in bedeutender Gröfse. Man findet dort auch häufig Zwillinge, Krystallschnüre oder -säulen aus wohlausgebildeten Individuen. — Mit Carborundum kann man in Form von sich schnelldrehenden Schleifrädchen Löcher in den härtesten Stahl und auch in Korund schneiden. Es zerstört den „Temper" des Stahles nicht und färbt die Schnittfläche nicht einmal strohgelb. Auch für Glas, hartes Porzellan etc. ist es ein vorzügliches Schleifmittel. Der Härtegrad des Carborundums ist $9^1/_2$ und liegt zwischen dem des Saphirs und des Diamants. Als Abrasivmittel ist es drei- bis viermal wertvoller als Korund, da Carborundum in der Zeiteinheit drei- bis viermal mehr Schleifarbeit verrichtet als Korund.

Über das Wesen der Rk. kann Vf. keine bestimmte Aufklärung geben; es ist unentschieden, ob SiC nach der Gleichung:

$$Si + C = SiC$$

oder nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

entsteht. Ebenso fraglich bleibt es, ob SiC vor der Krystallisation fl. ist, oder ob die Krystalle das Sublimat von SiC-Dämpfen sind. Si ist flüchtig, da sich SiC in C und Si zers., C dagegen ist nicht flüchtig. — Über die Analyse des SiC ist bereits referiert worden (**93**. II. 984).

Darst. von reinem SiC. Sogen. Fünfminutenpulver (vgl. **93**. II. 984) wurde im Verbrennungsrohr eine Stunde lang bei schwacher Rotglut im O-Strome erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Erkalten mit 1 : 3 verd. KOH-Lg. längere Zeit ausgekocht, gewaschen, mit HCl ausgekocht und der Rückstand mit HF und etwas H_2SO_4 behandelt. An der Luft ist SiC schwer verbrennbar, verbrennt aber bei

Weifsglut langsam zu SiO_2 u. CO_2. Im Pt-Tiegel zur vollen Glut erhitzt, erscheint das Pulver als hell leuchtende, goldgrüne M. und verbrennt dabei teilweise. Leicht verbrennt es in der Mischung von $PbCrO_4$, auch beim Erhitzen mit Fe_2O_3 zers. es sich. D^{15}. 3,22.

Zone D besteht aus graugrünen, bläulichgrünen, oft auch rein weifsen Stückchen von Sandkorngröfse. Sie lassen sich leicht zu Mehl zerdrücken und bestehen aus amorphem SiC von der Zus. 27,93% C; 65,42% Si; 5,09% $Al_2(Fe_2)O_3$; 0,38% CaO und 0,21% MgO. Es ist etwas verbrennlicher, wie das kryst. SiC, sonst aber von gleichen Eigenschaften. — Zone E bildet einen Filz von mineralischem Fasermaterial vom Aussehen des Asbestes. Die Fasern sind oft bis zu 2 cm lang. U. Mk. bemerkt man in einer Richtung verlaufende Fäden von mattem Glanz, die im Sonnenlichte seidenglänzend durchsichtig erscheinen. Aufser C wurden darin ermittelt: 37,17% Si; 14,56% Al; 1,22% CaO; 0,91% MgO. Vielleicht liegt ein *Aluminium-Silicium-Polycarbid*, $AlSi_2C_4$, vor. — Zone F enthält nur die wenig, bezw. nicht angegriffene Mischung der Ausgangsmaterialien, Zone G, die wenige Millimeter dicke Rinde des Reaktionsballes, enthält neben C und unl. Stoffen viel NaCl. — Der braune Ausflufs der Krater besteht hauptsächlich aus NaCl und enthält Fe-, Al-, Ca-, Mg-Verbb. neben SO_3 und P_2O_5. Die weifsen Dämpfe, die zumeist im Stadium der stärksten Rk. entstehen, sind reines NaCl. Die Analyse der Gase deutet darauf hin, dafs die Reduktion der SiO_2 unter CO-Bildung stattfindet. Um die Gase unschädlich zu machen, verbrennt man sie auf dem Ofen selbst. (Z. angew. Ch. 1893. 637—46. [Juli 1893.] Chicago.) HEFELM.

Neumann und **Streintz**, *Verhalten des Wasserstoffes zu Metallen.* Die Metalle wurden teils als Elektroden benutzt und mit elektrischem H geladen, teils wurden die Metalle geschmolzen und H darüber geleitet. Die Volumeinheit der folgenden Metalle absorbierte die beistehenden Gasvolume: Pb 0,15, Pd 502,35, Pt (als Schwamm) 29,95, Pt (als Mohr) 49,30, Au 46,32, Ag —, Cu 4,81, Al 2,72, Fe 19,17, Ni 16,85, Co 153. Bei mehrmaligem Gebrauche konnte man im allgemeinen eine Abnahme der Fähigkeit, Gase aufzunehmen, feststellen, namentlich bei den Edelmetallen. Beim Verbrennen des aufgenommenen H durch O werden die edeln Metalle stark erhitzt, geschmolzen und dichter, so dafs die Aufnahmefähigkeit dadurch geringer wird. Bei den unedeln Metallen ist dies immer nicht der Fall. Beim Ni u. Cu war in zwei auf einander folgenden Verss. die Menge des aufgenommenen H gleich, das Aufnahmevermögen von Fe und Co war dagegen bis auf die Hälfte herabgegangen. (Naturw. Rundschau; Pharm. Centr.-H. **34**. 640. 2/11. 93.) SACHSSE.

K. Kraut, *Über das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades.* Nach Beobachtungen des Vfs. verflüchtigt sich Salmiak bei der Temperatur des Wasserbades gar nicht unbeträchtlich. 1,3 g verloren in 269 Stunden 48,9% an Gewicht. Die Annahme des FRESENIUS'schen Lehrbuches: „Bei 100° verliert Salmiak nichts oder fast nichts an Gewicht", ist also nicht ganz zutreffend. (Z. anorg. Ch. **5**. 278—79. 13/11. [Sept.] 93. Hannover.) MUHLERT.

H. L. Wells und **P. T. Walden**, *Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Kadmium.* Beim Quecksilber stellten die Vff. (**92**. II. 609) die Existenz von sechs verschiedenen Typen von Quecksilber-Cäsium-Halogendoppelsalzen fest. Bei dem nahe verwandten Kadmium sind nur noch drei Reihen von Salzen existenzfähig:

	Cs_3CdX_5,	Cs_2CdX_4,	$CsCdR_3$.
Typus	3 : 1	2 : 1	1 : 1

Dagegen sind vom Kalium und Ammonium auch Doppelsalze vom Typus R_4CdX_6 bekannt. Es finden sich also beim Kadmium die vier einfachen Typen: 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1.

Dargestellt wurden die verschiedenen Doppelsalze, indem die Komponenten zusammen in der Wärme gelöst, konzentriert u. zur Krystallisation abgekühlt wurden, unter Zusatz einer kleinen Menge der betreffenden S. zur Verhütung der Bildung basischer Salze. Die Salze mit höherem Cäsiumgehalt erfordern zu ihrer Bildung einen Überschufs von Cäsiumhaloid. Die übrigen Salze lassen sich aus reinem W. unverändert umkrystallisieren. — *2 : 1 Cäsium-Kadmiumchlorid*, Cs_2CdCl_4, kleine, rektanguläre Tafeln, wl. in Cäsiumchloridlsgg. *1 : 1 Cäsium-Kadmiumchlorid*, $CsCdCl_3$, wird aus vorigem Salze durch Umkrystallisieren aus W. erhalten. Seine Entstehungsbedingungen liegen in ziemlich weiten Grenzen. Weifses, kryst. Pulver. *3 : 1 Cäsium-Kadmiumbromid*, Cs_3CdBr_5, rektanguläre Tafeln von bis zu 10 mm Durchmesser. *2 : 1 Cäsium-Kadmiumbromid*, Cs_2CdBr_4, dünne Nadeln. Es konnte nicht rein erhalten werden, sondern enthielt wohl infolge der starken Konzentration der Mutterlauge stets Cäsiumchlorid. — *1 : 1 Cäsium-Kadmiumbromid*, $CsCdBr_3$, wird durch Umkrystallisieren der 3 : 1 Verb. erhalten. Es ist dimorph und bildet entweder einen kryst. isometrischen Nd. oder, bei Ggw. eines Überschusses von Kadmiumbromid, gut ausgebildete Prismen. — *3 : 1 Cäsium-Kadmiumjodid*, Cs_3CdJ_5, schöne, derbe Zwillingsprismen. — *2 : 1 Cäsium-Kadmiumjodid*, Cs_2CdJ_4, nahezu quadratische Tafeln oder Prismen. Seine Bildung erfolgt in weiten Grenzen. *1 : 1 Cäsium-Kadmiumjodid*, $CsCdJ_3.H_2O$, dünne Tafeln. (Z. anorg. Ch. **5**. 266—72. 13/11. [August.] 93. Sheffield. Scient. School. New-Haven. Conn.) MUHLERT.

H. L. Wells u. G. F. Campbell, *Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium.* Beim Zink konnten nur zwei, beim Magnesium nur eine Reihe von Doppelsalzen erhalten werden:

	Cs_3ZnX_5,	Cs_2ZnX_4,	$CsMgX_3$.
Typus	3 : 1	2 : 1	1 : 1

Es ergiebt sich demnach und nach den beim Quecksilber (**92**. II. 609) und Kadmium (s. voriges Ref.) gemachten Erfahrungen, dafs die Mannigfaltigkeit dieser Doppelsalze in dieser Gruppe mit dem Atomgewicht wächst. Wahrscheinlich dürften auch Zinkcäsiumdoppelsalze des Typus 1 : 1 existieren, aber sie können sich nur in sehr konz. Lsgg. bilden und konnten daher nicht analysenfähig erhalten werden. Entsprechende Zink-Alkalidoppelsalze sind bereits bekannt. Ein Cäsium-Magnesiumjodid konnte auffallenderweise nicht erhalten werden. Die Leichtigkeit der Doppelsalzbildung wächst vom Jod zum Chlor hin. Bekannt ist die Neigung der Fluoride überhaupt, Doppelsalze zu bilden.

3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_3ZnCl_5, Cs_3ZnBr_5, Cs_3ZnJ_5, krystallisieren in farblosen Prismen von monoklinem Habitus. Sie bilden sich bei successiver Steigerung der Menge des Cäsiumhaloids, bis letzteres selbst auskrystallisiert. Doppelsalze mit höherem Cs-Gehalt existieren also nicht. Die Grenzen sind für das Jodid am weitesten. — *2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid u. Jodid*, Cs_2ZnCl_4, Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4, bilden farblose Tafeln u. entstehen bei Anwendung gröfserer Mengen Zinkhaloid, als zur Bildung der vorigen Salze notwendig ist. Sie können aus W. unverändert umkrystallisiert werden. — *Cäsium-Magnesiumchlorid u. Bromid*, $CsMgCl_3.6H_2O$ und $CsMgBr_3.6H_2O$, bilden farblose, rektanguläre Tafeln oder flache, streifige Prismen. Das Chlorid bildet sich innerhalb der weitesten Grenzen. — Ein Cäsium-Beryllium-Doppelchlorid konnte überhaupt nicht erhalten werden, wodurch obige Gesetzmäfsigkeit bezüglich der Mannigfaltigkeit der Doppelsalze bestätigt wird. (Z. anorg. Ch. **5**. 273—77. 13/11. [August.] Sheffield.) MUHLERT.

H. L. Wells und L. C. Dupee, *Über Cäsium-Kupferchloride.* Vff. erhielten Doppelsalze von den drei Typen Cs : Cu = 2 : 1, 3 : 2 und 1 : 1. Vom ersten und letzten Typus sind bereits Kupfer-Alkali-Doppelsalze bekannt. Überraschenderweise

ist das wasserhaltige Salz $Cs_2Cu_2Cl_7.2H_2O$ braun. Kupferchlorid mit einem Überschufs von Cäsiumchlorid giebt eine hellgelbe Lsg. Die Salze sind sämtlich gut krystallisiert.

2 : 1 Cäsiumkupferchlorid, wasserfrei, $CsCuCl_4$, bildet prächtige gelbe, orthorhombische Prismen und entsteht, wenn 50 g CsCl mit 5—25 g $CuCl_2$ in so kons. Lsg. zusammengebracht werden, dafs sich schon beim Abkühlen Krystalle abscheiden. Das wasserhaltige Salz $Cs_2CuCl_4.2H_2O$ bildet sich bei freiwilligem Verdunsten von Lsgg., welche ungefähr die theoretischen Mengen der beiden Komponenten enthalten. Es ist blaugrün gefärbt, wird aber leicht gelb unter Verlust von W. u. ist überhaupt ziemlich unbeständig. — *3 : 2 Cäsiumkupferchlorid*, $Cs_3Cu_2Cl_7.2H_2O$, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit nahezu theoretischen Mengen von CsCl und $CuCl_2$ erhalten. Tiefbraune, trikline Krystalle von 1—2 cm Durchmesser. In gepulvertem Zustande ist das Salz gelb. An der Luft ist es ziemlich beständig. — *1 : 1 Cäsiumkupferchlorid*, $CsCuCl_3$, bildet sich unter ziemlich weit begrenzten Bedingungen, bis die Lsg. mit $CuCl_2$ gesättigt ist. Tiefgranatrote, dünne, hexagonale Prismen, welche in Pyramiden endigen. Im auffallenden Lichte erscheinen die Krystalle schwarz. (Z. anorg. Ch. **5**. 300—303. 13/11. [Sept.] 93. Sheffield.) MUHLERT.

H. L. Wells und **P. T. Walden**, *Über Cäsium-Kupferbromide.* Es konnten nur zwei wasserfreie Salze erhalten werden, welche den bekannten Kupfer-Doppelsalztypen 2 : 1 und 1 : 1 entsprechen. — *2 : 1 Cäsium-Kupferbromid*, Cs_2CuBr_4, bildet sich bei Anwendung von 50 g CsCl und 5—70 g $CuBr_2$, Undurchsichtige, grünlichschwarze, prismatische Krystalle. *1 : 1 Cäsium-Kupferbromid*, $CsCuBr_3$, bildet sich bei Anwendung von mehr $CuBr_2$. Kurze, hexagonale, an den Enden zusammengewachsene Krystalle, dunkel, undurchsichtig und mit bronzefarbenem Reflex. (Z. anorg. Ch. **5**. 304—5. 13/11. [Sept.] 93. Sheffield.) MUHLERT.

H. L. Wells, *Über Cäsium-Kupferchloride.* Es wurden folgende drei Salze erhalten:

$$CsCl.Cu_2Cl_2,$$
$$3\,CsCl.Cu_2Cl_2,$$
$$6Cs.Cl.Cu_2Cl_2.2H_2O.$$

Die Salze wurden erhalten durch Erhitzen von CsCl und $CuCl_2$ mit Kupferdraht und der genügenden Menge HCl. Das erste Salz bildet dünne, weifse Prismen, das zweite rektanguläre Tafeln oder leistenförmige Krystalle, das dritte Salz blafsgelbe Prismen. Die Salze sind schwer rein zu erhalten und werden durch W. zersetzt. Die Salze fügen sich nicht nach dem REMSEN'schen Gesetze über die Zus. von Doppelhaloiden. (Z. anorg. Ch. **5**. 306—8. 13/11. [Sept.] 93. Sheffield.) MUHLERT.

Jordan, *Über Ultramarin.* Nach einem historischen Überblick über die erste Darst. künstlichen Ultramarins bespricht der Vf. die für die Ultramarinbereitung nötigen Rohmaterialien, nämlich calciniertes Glaubersalz, Soda, Kaolin, Kieselsäure und Schwefel, und die Anforderungen, die an deren Zus. u. Reinheit gestellt werden müssen. Allgemeine Regeln über die Mischung der Rohmaterialien lassen sich nicht aufstellen. Im allgemeinen nimmt die Alaunbeständigkeit mit wechselndem Kieselsäuregehalt zu, und gleichzeitig wird die Nuance mehr rot. Das Molekularverhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$ kann bis auf 4 : 1 steigen; auf 100 Teile Thon werden angewendet:

	Harz oder Pech	Soda	Schwefel	Sulfat
bei dem Sodaverfahren	14	70	80	—
bei dem Sulfatverfahren	25—30	—	—	105—130
bei dem kombinierten Sulfat- u. Sodaverf.	10—12	100	60	105—130

Das Sulfatverfahren unterscheidet sich vom Sodaverfahren dadurch, dafs bei ersterem zunächst Ultramaringrün gewonnen und aus diesem erst das Blau nach

feiner Zerkleinerung der Masse in einer zweiten Operation gebildet wird, während beim Sodaverfahren direkt Ultramarinblau gewonnen wird. Es folgt eine Beschreibung der weiteren Verarbeitung der Ultramarine. Ein violettes Ultramarin entsteht durch Überleiten von Chlor u. Wasserdampf über Ultramarinblau oder -grün bei 160—180°. — Ultramarinrot entsteht, wenn man über Ultramarinviolett bei 130—150° Dämpfe von HNO_3 leitet, wobei hellere oder dunklere Nuancen erhalten werden, je nachdem die Säure mehr oder weniger verdünnt ist. Es werden mehrere Analysen von Ultramarin aus der Litteratur zusammengestellt, eine einheitliche Formel hat sich noch nicht aufstellen lassen. (Z. angew. Ch. 1893. 684—90. Bezirksverein Hannover [7/10.* 93.].) BODLÄNDER.

P. Jannasch, James Locke und **Joseph Lesinsky**, *Mitteilungen über Thoriumverbindungen.* 1. Darstellung von Thoriumoxalat. Der als Ausgangsmaterial dienende Thorit oder Orangit von Brevig und Arendal wird zur Gewinnung reiner Thorerde am besten folgendermafsen behandelt. 5—6 g fein gepulverten Minerales werden zunächst mehrere Male mit konz. Salzs. und einigen Tropfen Salpeters. behandelt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bei 110° getrocknet, in etwas HCl + W. gelöst und von Kiesels. abfiltriert. Um nun kleine Mengen Zinn u. Blei in filtrierbarer Form als Sulfide abzuscheiden, wird das Filtrat mit NH_3 schwach alkalisch gemacht, 25—30 ccm Ammonsulfidlsg. zugesetzt, aufgekocht, angesäuert und von PbS und SnS abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwas HNO_3 heifs oxydiert, mit NH_3 gefällt und der getrocknete und veraschte Nd. mit reinem Natron im Silbertiegel geschmolzen, um die Thorerde in l. Aluminate überzuführen. Die ausgelaugten Oxyde werden im H_2-Strome geglüht. Der Glührückstand wird in Salzs. (1 : 3), die einige Tropfen Salpeters. enthält, erwärmt, wodurch Eisen und Ceroxyde gelöst werden. Die ungelöste Thorerde wird mit Salzs. (1 : 3) nachgewaschen, mit saurem schwefelsauren Natron im Platintiegel geschmolzen, in h. W. gelöst und mit einem Überschufs von Ammonoxalat versetzt. Die anfangs gefällte Thorerde geht dabei wieder in Lsg., während etwa noch vorhandene Ceroxyde ungelöst bleiben. Aus dem klaren Filtrat wird in der Kochhitze durch Salzsäure die Thorerde als Oxalat gefällt. Zweckmäfsig erhitzt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, um das Oxalat in gut filtrierbarer Form zu erhalten. Dasselbe war rein weifs und lieferte beim Glühen auch eine ungefärbte Thorerde.

2. Darstellung des Thoriumbromids. Reines Thoriumoxalat wird durch konz. H_2SO_4 zersetzt, in W. gelöst, filtriert und mit NH_3 das Hydroxyd gefällt. Das bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Rk. im Filtrate ausgewaschene Hydroxyd wird in reiner HBr gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, mit W. aufgenommen und die Lsg. im Vakuum über Schwefels. verdunstet. Das Bromid krystallisiert bis zum letzten Tropfen, gummiähnliche Massen werden dabei nicht erhalten. Es ist äufserst l. in W. und zerfliefst sofort an feuchter Luft. Bei 100° zersetzt es sich unter Abgabe von HBr. Die Analysen des krystallisierten Salzes stimmen ungefähr auf die Formel $ThBr_4 + 10H_2O$. — Das auf analoge Weise hergestellte Thoriumjodid krystallisiert noch besser in isolierten gröfseren Prismen, ist aber noch löslicher u. zerfliefslicher als das Bromid. Beim Erhitzen zersetzt es sich leicht unter Entwicklung von HJ. (Z. anorg. Ch. 5. 283—87. 13/11. [Okt.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.) MUHLERT.

W. Hampe, *Über das Verhalten von Silber gegen Halb-Schwefelsilber.* Schmilzt man Halbschwefelsilber mit 5—10% Silberfeilspänen im Kohlenoxydstrome, so bilden sich nach dem Erstarren auf der Oberfläche krystallisierte Auswüchse von metallischem Silber. Halbschwefelsilber scheint im flüssigen Zustande metallisches Silber aufzulösen und beim Erstarren wieder auszuscheiden. (Chem.-Ztg. 17. 1693. 18/11. 93. Clausthal.) BODLÄNDER.

W. Hampe, *Das Verhalten des geschmolzenen Kupfers gegen Grubengas.* Beim Leiten von Grubengas über Kupfer, welches nicht weit über die Schmelztemperatur erhitzt wurde, zersetzte sich das Gas unter Ausscheidung von Kohle. Das erstarrte Kupfer war blasig, und dies rührt wahrscheinlich vom Wasserstoff her, der im geschmolzenen Kupfer ll. ist und beim Erstarren entweicht, wie der Vf. früher (1873) gezeigt hat. Der Vf. glaubt nicht, daſs das Methan als solches vom Kupfer absorbiert worden ist. (Chem.-Ztg. **17**. 1692. 18/11. 93. Clausthal.) BODLÄNDER.

Gustavus Hinrichs, *Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers.* Vf. kritisiert die kürzlich neu ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Kupfers von RICHARDS (**92**. I. 663. 881). Das elektrolytische Verhältnis von 2Ag : Cu ist 3,402, wenn Cu = 63,5 u. Ag = 108 angenommen wird. Die gefundenen Werte stimmen damit überein. Die Mittelwerte der RICHARDS'schen Reihen differieren um 0,05, der Mittelwert seiner sämtlichen Reihen ist 63,61. Vf. glaubt, daſs nach seiner Grenzmethode das Atomgewicht des Cu genau zu 63,5 gefunden werden wird. Bei der Elektrolyse des blauen Vitriols fand RICHARDS Zahlen, welche in Wirklichkeit die Deviation des wahren Atomgewichts des Cu von diesem Werte auf 0,002 festsetzen. RICHARDS glaubte aber in der Annahme des Wertes 63,61, daſs die Bestimmung des Krystallwassers fehlerhaft sei, und steigert deshalb die Temperatur bei dieser Bestimmung auf Rotglut, d. h. bis zur Dissociation der Säure. (Z. anorg. Ch. **5**. 293 bis 298. 13/11. [1/10.] 93. St. Louis Mo. U. S. A.) MUHLERT.

Organische Chemie.

Michael Altschul u. **Victor Meyer**, *Zur Kenntnis der Chlorierung des Methylalkohols.* Bei der Rektifikation des rohen Chloralanhydrids über Kreide bleibt im Chlorcalcium ein mit Wasserdampf abtreibbares Öl, 2—3‰ vom rohen Chloral. Dies Öl zerlegten Vff. in 3 Fraktionen, K. 60—90°, hauptsächlich Chlf., K. 90—140° noch zu untersuchen und K. 140—168°. Diese besteht hauptsächlich aus *Dichloressigester*, der durch Behandeln mit NH_3 in Dichloracetamid übergeht und dann vom *Di- und Trichloräthylalkohol* getrennt werden kann. Letzterer wurde als m-Nitrobenzoat isoliert. Die Entstehung des im Rohchloral noch nicht vorhandenen Chlfs. erklären Vff. durch Zerlegen des im Öl befindlichen Trichloressigesters bei der Dest. mit Wasserdampf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2756—59. 27/11. [16/11.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Fileti und **G. Ponzio**, *Die Oxydation und Konstitution der Erukasäure.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 382—98. 31/10. 93. Turin; C. **93**. II. 422.) SACHSSE.

M. Fileti, *Oxybehensäure.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 398—407. Turin; C. **93**. II. 915.) SACHSSE.

Wilhelm Wislicenus und **August Grossmann**, *Ester der Oxalessigsäure.* Wie der Diäthylester der Oxalessigsäure (**88**. 1113) lassen sich auch andere Ester mit beliebigen Alkoholradikalen darstellen, so z. B. der Oxalessigsäuredimethylester durch Einw. von Oxalsäuredimethylester und Essigsäuremethylester bei Ggw. von Natrium oder Natriummethylat und Abscheidung der gesuchten Verb. aus der Natriumverb. mittels Säuren:

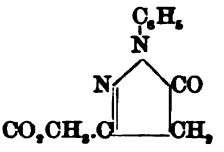
$$\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\\COOCH_3\end{matrix} + NaOCH_3 = \begin{matrix}CO\text{———}CHNa\\COOCH_3\ \ COOCH_3\end{matrix} + 2CH_3OH.$$

Durch Kombination von Oxalsäureäthylester mit Essigsäuremethylester oder von Oxalsäuremethylester mit Essigsäureäthylester erhält man gemischte Ester der Oxalessigsäure:

$\begin{matrix}CO.COOC_2H_5\\ CH_2.COOCH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CO.COOCH_3\\ CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$.

Als Kondensationsmittel lassen sich hierbei Na, C_2H_5ONa oder CH_3ONa verwenden.

Verbb. I. *Oxalessigsäuremethylester*, $CH_3OCOCO.CH_2—CO_2CH_3$ (F. 74—76°; K. 137° bei 39 mm, farblose, glänzende Nadeln aus PAe., Ä.), wie gewöhnlicher Oxalessigester dargestellt, giebt als Derivate: 1. *Kupferoxalessigsäuremethylester*, $(C_6H_7O_5)_2Cu$ (F. 214—215°, glänzende, grüne Nädelchen aus sd. Methylalkohol), erhalten als grüner Nd. mittels Kupferacetatlösung; 2. *Phenylhydrazon*, $CH_3OCO.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CO_2CH_3$ (F. 116—118°, glänzende, fast farblose Blättchen aus w. Methylalkohol durch Zusatz von W.), mittels Phenylhydrazin in äth. Lsg., auch von E. Buchner (**90**. I. 34) aus Acetylendicarbonsäuremethylester und Phenylhydrazin erhalten; 3. *Phenylpyrazoloncarbonsäuremethylester:*



(F. 197°, weifse Kryställchen aus Methylalkohol), aus dem Phenylhydrazon (F. 116—118°) durch Erhitzen über F. unter Abspaltung von Methylalkohol erhalten; Fe_2Cl_6 färbt die alkoh. Lösung vorübergehend bläulichgrün.

II. *Oxalessigsäureamylester*, $C_5H_{11}OCOCO.CH_2.CO_2C_5H_{11}$ (K. 167° bei 23 mm, Öl von nicht unangenehmem Geruch, unl. in W.; alkoh. Lsg. durch einen Tropfen Fe_2Cl_6 tief rot), erhalten aus Oxalsäureamylester (äth. Lsg.), Essigsäureamylester u. Natriumamylat, resp. der so gewonnenen Natriumverb. $C_{14}H_{23}O_5Na$ (farblose Nädelchen aus Ä.), mittels verd. Säuren, giebt: 1. *Kupferoxalessigsäureamylester*, $(C_{14}H_{23}O_5)_2Cu$ (F. 83—85°, leuchtend grüne Nädelchen aus Weingeist); 2. ein öliges Phenylhydrazon; 3. Phenylpyrazoloncarbonsäureamylester (beim Erhitzen auf 190° unter Abspaltung von Amylalkohol).

III. *Oxalessigsäureäthylmethylester*, $C_2H_5OCOCO.CH_2.CO_2CH_3$ (K. 130° bei 22 mm; K. 124° bei 16 mm, farbloses Öl), erhalten wie der gewöhnliche Oxalessigester, aber unter Anwendung von Essigsäuremethylester, giebt als Derivate: 1. *Natriumverb.* $C_7H_9O_5Na$ (farblose Nädelchen aus A.); 2. *Kupferverb.* $(C_7H_9O_5)_2Cu$ (F. 134—135°, grüne Prismen aus A.); 3. *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (F. 180—182°), aus dem Phenylhydrazon durch Erhitzen.

Der isomere Oxalessigsäuremethyläthylester, $CH_3OCOCO.CH_2.CO_2C_2H_5$, entsteht aus Oxalsäuremethylester und Essigsäureäthylester. (Liebig's Ann. **277**. 375—83. 6/11. 93. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Edward H. Keiser, *Die Metallderivate des Acetylens*. Die Verbb. Cu_2C_2 und Ag_2C_2 entstehen sowohl, wenn Acetylen auf wss., als wenn es auf ammoniakalische Lsg. der Metallsalze wirkt (vgl. **92**. II. 450). Dagegen entsteht bei der *Einwirkung von Acetylen auf Merkurisalze* in alkal. Lsg. ein anderer Körper als in neutraler Lsg. Leitet man Acetylen in eine Lsg. von Merkurijodid in Jodkalium, die mit Ätzkali versetzt wurde, so entsteht ein weifser, flockiger Nd. von der Zus. C_2Hg, der bei langsamer Erwärmung über 100° sich allmählich, bei schneller Erhitzung unter heftiger Explosion zersetzt, wobei fein verteilte Kohle und Quecksilber zurückbleiben. Bei der Einw. von Jod auf das Kohlenstoffquecksilber entsteht zunächst Dijodacetylen, das sich unter Bildung von Hexajodbenzol polymerisiert. — Leitet man dagegen Acetylen in eine kalte, wss. Lsg. von Merkurichlorid, so bildet sich ein körniger Nd., und HCl wird frei. Die Bildung des Nds. hört auf, noch ehe alles Quecksilber ausgefällt ist. Aus äther. Lsg. von Merkurichlorid fällt Acetylen das Quecksilber nicht. Der mit W., A. und Ä. gewaschene Nd. hält hartnäckig etwas W. zurück und besitzt nach langer Aufbewahrung im Exsikkator die Zus. $C_2(HgCl)_2 + {}^1/_2H_2O$ und die wahrscheinliche Konstitution $C_2(HgCl)_2$; doch ist es auch möglich, dafs es ein Doppel-

salz der Formel $C_2Hg + HgCl_2$ ist. Ein Molekül der Verb. addiert leicht vier Atome Jod. Die Substanz explodiert nicht bei der Erhitzung, sondern verpufft gelinde unter Ausstoßung eines weißen Rauches und Hinterlassung eines schwarzen porösen Rückstandes. Erhitzt man die Verb. im einseitig geschlossenen Rohr, so sublimiert Calomel, und poröse Kohle bleibt zurück. (Amer. Chem. J. 15. 535—39. Nov. 1893. Bryn Mawr.) BODLÄNDER.

G. Kleine, *Einwirkung von Äthylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin.* In bezug auf die Einwirkungsweise der Olefinbromide auf Amide ist, wenn man die Konstitution des Bromids ins Auge faßt, eine gewisse Regelmäßigkeit zu verzeichnen. Nach A. W. v. HOFMANN addieren die Halogenwasserstoffäther der einatomigen primären Alkohole sich direkt mit Aminen zu Tetraalkylammoniumhalogen:

$$N(CH_3)_3 + CH_2.CH_2Br = N(C_2H_5)(CH_3)_3Br.$$

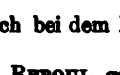
Nach REBOUL wirken von den Monobrompropylenverbb. nur jene addierend auf Amine, welche die Gruppe CH_2Br enthalten. So giebt z. B. Allylbromid, $CH_2Br—CH=CH_2$, mit Triäthylamin unter heftiger Rk. das Triäthylallylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_3(C_3H_5)Br$, während hingegen α-Monobrompropylen, $CH_3—CH=CHBr$, und β-Monobrompropylen, $CH_3—CBr=CH_2$, nicht Amine addieren. Vinylbromid, $CH_2=CHBr$, giebt dementsprechend nach BODE mit Trimethylamin keine Verb., und auch das Isocrotylbromid, $CHBr=C(CH_3)_2$, addiert nicht (Vf.).

Daher geben auch die Haloidäther der sekundären und tertiären Alkohole keine Halogenverbb. der Ammonbasen, sondern es spaltet sich ihr Halogen als Halogenwasserstoff ab, welcher sich mit dem Amin verbindet; es reagieren wenigstens so die ersten Glieder der Alkoholreihe (Isopropyljodid, Pseudobutylbromid):

$$CH_3—CHJ—CH_3 + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_3HJ + CH_3—CH=CH_2,$$
$$(CH_3)_2CBr + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_3HBr + CH_2=C(CH_3)_2.$$

In Übertragung dieser Gesetzmäßigkeit auf die Dihalogenadditionsprodukte der Olefine ist nach Vf. eine direkte Addition mit Aminen von dem Vorhandensein zweier CH_2h-Gruppen abhängig. Dieses ergiebt sich: 1. aus dem Verhalten von Äthylenbromid, $CH_2Br—CH_2Br$, gegen 1 Mol. Trimethylamin, wobei nach A. W. v. HOFMANN (58. 913) ein sehr reaktionsfähiger Körper, das Trimethylaminäthylenbromid (Monobromäthyltrimethylammoniumbromid), $C_2H_4BrNBr(CH_3)_3$, entsteht; 2. aus dem Verhalten von Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, gegen Trimethylamin, wobei nach ROTH, WEISS und PARTHEIL Hexamethyltrimethylendiaminbromid, $C_3H_6N_2Br_2(CH_3)_6$, gebildet wird.

Eines der Bromatome, welche in Form von CH_2Br vorhanden sind, kann auch durch OH ersetzt sein, da sich Äthylenchlorhydrin, $CH_2OH—CH_2Cl$, u. Trimethylenchlorhydrin, $CH_2OH—CH_2—CH_2Cl$, direkt mit Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, zu Cholin (Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd), resp. Homocholin verbinden.

Auch kann ein Halogenatom der Gruppe CH_2Br und 1H der sekundären CH_2-Gruppe durch ein O ersetzt sein, wie sich bei dem Epichlorhydrin,  , zeigt. Letzteres verhält sich nach E. REBOUL gegen Triäthylamin wie ein Haloidäther eines primären Alkohols und bildet daher ein quaternäres, sauerstoffhaltiges Ammoniumchlorid.

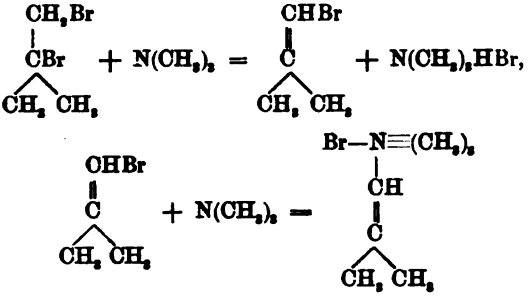
Nach den Vers. von I. Bode (92. I. 979) kann noch Addition eintreten, wenn ein Wasserstoffatom der CH_2h-Gruppe durch einen aromatischen Rest ersetzt ist, wie sich aus der Vereinigung von Styrolbromid (Phenyläthylenbromid) mit Trimethylamin ergiebt.

Nach Vf. müssen beide Halogenatome als CH_2h-Gruppen vorhanden sein, um sich direkt zu gleichen Molekülen mit Trimethylamin zu verbinden. Hiermit stimmt überein, daſs diese Addition nicht geben: Äthylidenbromid, $CH_3—CHBr_2$, und Propylenbromid, $CH_2Br—CHBr—CH_3$ (Weiss und Roth und Vf.), ferner nach Vf. Isobutylenbromid, $CH_2Br—CBr(CH_3)_2$ (s. u.), Pseudobutylenbromid, $CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ (s. u.) u. Amylenbromid, $CH_3—CHBr—CBr(CH_3)_2$ (s. u.). Diese spalten bei der Einw. von $N(CH_3)_3$ unter den verschiedensten Versuchsbedingungen Bromwasserstoff ab.

Auf ein Mol. Bromid werden, wenn auch in geringem Maſse, zwei Mol. Base addiert von 1. dem zweifach symmetrisch methylierten Äthylenbromid; 2. dem Pseudobutylenbromid und 3. dem dreifach methylierten Äthylenbromid (tertiäres Amylenbromid), und verhalten sich daher diese Verbb. insofern dem Äthylenbromid und Trimethylenbromid ähnlich.

Hinsichtlich des Verhaltens der Monohalogensubstitutionsverbb. der Olefine gegen Trimethylamin reagiert Pseudocrotylbromid nicht, Monobrompropylen (aus dem einfach methylierten Propylenbromid gebildet) wenig, die Isocrotyl- und Valerylverbb. (aus dem zwei- und dreifach methylierten Äthylenbromid hervorgegangen) dagegen bedeutend stärker auf $N(CH_3)_3$.

I. *Einwirkung von Isobutylenbromid auf Trimethylamin.* Es wird hierbei HBr abgespalten, und es resultieren: Trimethylaminbromhydrat, $N(CH_3)_3HBr$, Isocrotylbromid, $CHBr{=}C(CH_3)_2$ (K. 90—92°), und eine dem Neurin homologe Verb., das Isocrotyltrimethylammoniumbromid, $C_4H_7NBr(CH_3)_3$. Die Anwesenheit des letzteren wurde, wie auch bei den anderen Bromiden, durch Darst. der Platinchlorid- u. Goldchloriddoppelsalze vom Vf. festgestellt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Die physiologische Wirkung, sowohl des Isocrotyl- als des Valeryltrimethylammoniumchlorids (s. u.) ist jener des Allyltrimethylammoniumchlorids gleichartig, indem durch alle drei Gifte eine starke Erregung der Drüsensekretion und eine Lähmung der Nervenverbb. in den quergertreiften Muskeln verursacht wird. Hierbei wirkt die Valerylsäure am heftigsten. Vf. beschreibt ferner das Verhalten der Derivate des Isocrotyltrimethylammoniumbromids: Dibromisobutyltrimethylammoniumdibromid und Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid.

II. *Einwirkung von Pseudobutylenbromid auf Trimethylamin:* a. Mit 1 Molekül $N(CH_3)_3$ reagiert das Bromid unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Trimethylamin.

b. Mit 2 Mol. $N(CH_3)_3$ giebt das Bromid (1 Mol.): 1. Trimethylaminbromhydrat, $N(CH_3)_3HBr$; 2. Pseudocrotylbromid, C_4H_7Br (K. 90—91,8°), in grofser Menge; 3. Hexamethylpseudobutylendiaminbromür, $C_4H_8N_2Br_2(CH_3)_6$, in geringer Menge.

III. *Einwirkung von Äthylenbromid auf zwei Molekülle Trimethylamin.* Beim längeren Erwärmen (100°, Druckflasche) der Ingredienzien wurden vom Vf. erhalten: 1. Tetramethylammoniumbromid, $(CH_3)_4NBr$ (weiſse Blättchen); 2. Trimethylaminäthylenbromid, $C_2H_4BrNBr(CH_3)_3$; 3. Trimethylaminbromhydrat, $N(CH_3)_3HBr$, in

kleiner Menge; 4. ein Aldehydharz; 5. Hexamethyläthylendiaminbromür, $C_2H_4N_2(CH_3)_6Br_2$; 6. Trimethylvinylammoniumbromid (Neurinbromid); 7. Dimethylamin bromid; 8. Aldehyd.

Es kann sich daher Vinylbromid in statu nascendi mit Trimethylamin vereinigen, und ist somit eine neue Bildungsweise des physiologisch wichtigen Neurins gefunden.

IV. *Einwirkung von Propylenbromid auf Trimethylamin:* a. Bei 100° wurden als Reaktionsprodukte erhalten: 1. Trimethylaminbromhydrat; 2. β-Propenyltrimethylammoniumbromid, $C_3H_5N(CH_3)_3Br$ (Homologes des Neurins):

$$N(CH_3)_3 + C_3H_6Br_2 = N(CH_3)_3HBr + C_3H_5Br,$$
$$C_3H_5Br + N(CH_3)_3 = C_3H_5N(CH_3)_3Br.$$

3. Dimethylaminbromhydrat, $N(CH_3)_2H.HBr$; 4. α-Monobrompropylen.

b. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet Propylenbromid mit 2 Mol. Trimethylamin ebenfalls HBr ab.

Die Bildung des Homoneurins zeigt eine gewisse Übereinstimmung in der Einwirkungsweise des Isobutylenbromids (s. o.) und des Propylenbromids.

V. *Einwirkung von tertiärem Amylenbromid auf Trimethylamin.* (Bei käuflichem Amylenbromid schon von O. Schmiedeberg und E. Harnack untersucht.)

a. Reines Amylenbromid (Hauptfraktion, K. 74° bei 15 mm) giebt mit alkoh. Trimethylaminlsg. (30%ig) bei 100° (Druckflasche): 1. Trimethylaminbromhydrat; 2. Valeryltrimethylammoniumbromid, $C_5H_9N(CH_3)_3Br$, ein Homologes des Neurins, von stark giftigen Eigenschaften (s. oben); 3. Hexamethylamylendiaminbromid, $C_5H_{10}N_2(CH_3)_6Br_2$. — Das Valeryltrimethylammoniumbromid addiert unter Aufhebung der doppelten Bindung 10 Atome Brom, und zwar 8 als Perbrom.

b. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Amylenbromid auf Trimethylamin ebenfalls unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Trimethylamin, so daſs sich das Amylenbromid hierin dem Verhalten seiner Homologen (mit Ausnahme des Äthylenbromids) vollkommen anreiht. (Z. Naturw. **66**. 1—72. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.)

Wachter.

W. A. Noyes, *Über die Nitrite einiger Amine.* In Fortführung der (**92**. II. 44) begonnenen Unterss. hat der Vf. das Verhalten verschiedener Amine gegen salpetrige Säure festgestellt und gefunden, daſs Amine der allgemeinen Formel $\frac{R}{R}>CHNH_2$ Nitrite bilden, welche bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind; beim Kochen ihrer wss. Lgg. werden aber alle diese Nitrite zersetzt. Es ergiebt sich ferner aus diesen Unterss., daſs nicht die Ringbildung den stark basischen Charakter der Amine und die Beständigkeit ihrer Nitrite bewirkt, sondern die Anhäufung von Wasserstoff in Teilen des Moleküls, welche der Amingruppe nahe sind. — Zur Darst. der meisten Amine wurden die entsprechenden Ketone in die Ketoxime verwandelt und diese wurden durch Natrium in absolutem A. reduziert und die Amine durch Dest. der alkal. Lgg. mit Wasserdampf gewonnen.

Diäthylcarbinamin, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>CHNH_2$, ist eine bei 89—91° sd. Fl. von D^{20}_4. 0,7487, die an der Luft lebhaft CO_2 absorbiert und mit W. in allen Verhältnissen mischbar ist; das Chlorid hat F. 216—217°, das Platindoppelchlorid bildet ll. Nadeln. Das Nitrit scheidet sich in weiſsen Nadeln aus, wenn man in die Lgg. der Base in trocknen Ä. Stickstofftrioxyd einleitet. Das Salz ist zerflieſslich und kann aus seiner Lgg. durch Verdunsten über H_2SO_4 im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden. Die Lgg. und das Salz sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, und verd. Lgg. können ohne beträchtliche Zers. gekocht werden. *Dipropylcarbinamin*, $\frac{C_3H_7}{C_3H_7}>CHNH_2$, wurde aus Dipropylketon dargestellt. Es ist eine bei 139—140° sd.,

farblose, bewegliche Fl. vor ammoniakalischem Geruch, ist swl. in W., absorbiert CO_2 an der Luft unter Bildung eines in Nadeln krystallisierenden wl. Carbonats, hat D^{20}_4. 0,7667 und bildet ein bei 241—242° schm. ll. Chlorid und ein wl. Platindoppelchlorid. Das Nitrit ist in W. ll., und seine verd. Lsgg. zersetzen sich beim Kochen weniger als die konz. *Diisobutylcarbinamin*, $\frac{C_4H_9}{C_4H_9}$>CH.NH_2, wurde aus Valeron bereitet, welches mit geringer Ausbeute aus Isovalerylchlorid und wasserfreiem Ferrichlorid dargestellt wurde. Es ist eine farblose Fl. von stark ammoniakalischem Geruch, sd. bei 166—167°, hat D^{20}_4. 0,772, ist in W. fast unl., zieht CO_2 an der Luft an, bildet ein bei 247—248° schm., in W. zl. Chlorid, ein fast unl. Platindoppelchlorid und ein Nitrit, das sich ebenso verhält wie die bisher beschriebenen. Die Zers. des Nitrits von *Hexamethylendiamin* beim Erhitzen ist geringer als die der anderen Nitrite, aber es ist nicht so beständig, wie früher angenommen wurde. *Dihydromesoanthramin* bildet ein in der Kälte nicht zersetzliches Nitrit, dessen Lsg. aber beim Kochen 79% des Stickstoffs verliert. Ebenso verhält sich das Nitrit des *Diphenylcarbinamins*. (Amer. Chem. J. **15**. 539—46. Nov. 1893. Rose Polytechnic Institut.) BODLÄNDER.

A. Trillat u. Fayollat, *Darstellung von Methylamin und die Konstitution des Hexamethylentetramins*. Reduziert man die wss. Lsg. der ammoniakal. Verb. des Formaldehyds mit Zink und Salzsäure und erhitzt dann mit Natron, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Methylamin. 100 g Formaldehyd von 33% werden in der Kälte mit Ammoniak vermischt, bis keine Erhitzung mehr stattfindet. Man setzt dann auf einmal 200 g Zinkpulver zu und läfst in das Gemisch langsam 750 g gewöhnliche Salzsäure einfliefsen. Dieser Zusatz erfolgt in der Kälte und wird auf einen Zeitraum von 8—10 Stunden verteilt. Man fügt dann zu der Fl. einen grofsen Überschufs Natron und destilliert im Dampfstrome, wobei man das Destillat in verd. HCl auffängt. Das Ammoniak geht zuerst über, später das Methylamin. Die beiden Chlorhydrate werden durch absoluten A. getrennt. Das Gemisch von Aldehyd und Ammoniak giebt zuerst Dimethylendiaminmethan, das durch Reduktion u. Hydratation dann Methylamin giebt:

$$3CH_2O + 2NH_3 = CH_2(NCH_2)_2 + 3H_2O,$$
$$CH_2<\begin{matrix}N:CH_2\\N:CH_2\end{matrix} + 4H = CH_2<\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix},$$
$$CH_2(NH.CH_3)_2 + H_2O = CH_2O + 2NH_2.CH_3.$$

Die Entwicklung des Ammoniaks bei der Destillation erfolgt sehr leicht, die des Methylamins ist langsamer und erfordert einen grofsen Überschufs von Alkali.

Die durch Einw. von Ammoniak auf Formaldehyd entstehende Verb. wird gewöhnlich als Hexamethylentetramin, $N_4(CH_2)_6$, aufgefafst. Demgegenüber verteidigt Vf. seine schon oben gegebene einfachere Formel für diese Verb.:

$$N_2(CH_2)_3 = CH_2<\begin{matrix}N:CH_2\\N:CH_2\end{matrix}.$$

Ihre Entstehung aus dem Aldehyd und Ammoniak läfst sich in zwei Phasen zerlegen. Zunächst entsteht Methylenamin:

$$CH_2O + NH_3 = CH_2:NH + H_2O.$$

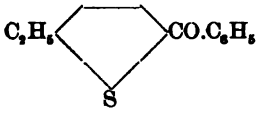
Zwei Mol. des Methylenamins reagieren dann auf 1 Mol. des Aldehyds u. geben Dimethylendiaminmethan:

$$CH_2O + 2CH_2:NH = CH_2(N.CH_3)_2 + H_2O.$$

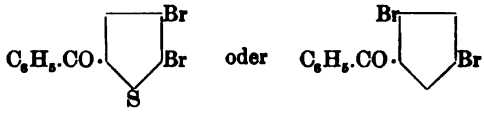
(C. r. **117**. 628—30. [6/11.* 93.].) SACHSSE.

Julius Marcusson, *Über Spaltungen in der Thiophenreihe.* Bei Versuchen, die Indoxazenreaktion in der Thiophenreihe durchzuführen, ergab sich zunächst, daſs sich substituierte Thiophene, welche den Rest CO neben einem Halogen oder einer Nitrogruppe enthalten, nicht darstellen lassen. Selbst bei der Bromierung des Ketons (I) wurde nicht nur Benzoyl, sondern auch Äthyl abgespalten, und es entstand Tetrabromthiophen. — Verss. zur Darstellung von Orthobrombenzoylthiophen. Durch Bromierung von Phenylthiënylketon erhält man ein Dibromsubstitutionsprod., weiſse Nadeln, F. 75—76°, dem die Konstitution II zukommt:

I

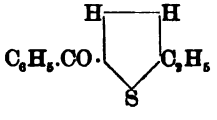


II

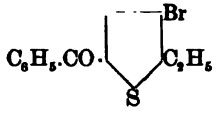


Dibromthiënylphenylketon. — *Oxim des Dibromthiënylphenylketons*, feine Nadeln, F. 176°. Durch Sd. mit NaOH-Lsg. wird kein HBr abgespalten; es kommt der Verb. mithin wahrscheinlich die erstere Formel zu. Die *Acetylverbindung des Oxims* bildet feine Nadeln, F. 109°. — Durch weitere Bromierung des Dibromids entstand nur Tetrabromthiophen, C_4Br_4S. Durch Nitrieren des Dibromids wurde m-Nitrobenzoësäure erhalten neben Benzoësäure, woraus folgt, daſs beide Br-Atome des Dibromids in den Thiophenkern getreten sind. — *Synthese des Benzoyläthylthiophens* (III). Erhalten durch Stehenlassen gleicher Moleküle α-Äthylthiophen u. $AlCl_3$ bei Ggw. von überschüssigem Benzoylchlorid im Sonnenlichte. Hellgelbes Öl. Beim Bromieren mit Br entsteht auch hier wieder Tetrabromthiophen, beim Behandeln mit Br-Wasser dagegen ein *Monobromid*, Öl, das sich durch Schütteln mit Br-Wasser in Tetrabromthiophen umwandeln läſst. Ein Dibromid wird nicht erhalten. Beim Sieden mit $NH_2OH.HNO_3$ und NaOH-Lsg. spaltet das Monobromid kein Br ab, so daſs es die Konstitution IV besitzen muſs.

III



IV



Im Thiophen kann hiernach Br nicht die o-Stellung zur CO-Gruppe einnehmen. Diese Gesetzmäſsigkeit findet sich auch bei den Verss. von Gattermann und Römer über die Einw. von Acetylchlorid auf Dibromthiophen wieder. Aus dem Dibromthiophen wird 1 Br abgespalten, aus Monobromthiophen dagegen kein Br. Tribromthiophen vermag deshalb keine Acetylverb. zu bilden, weil bei Verdrängung von 1 Br die Ketongruppe zu einer der beiden anderen Br-Atome stets in Nachbarstellung treten müſste. In der That hat sich diese Acetylverb. nicht darstellen lassen. — *Nitrobenzoyläthylthiophen*, $C_6H_5.CO.C_4H.NO_2(C_2H_5)S$, schwach gelbe Nadeln, F. 117°. Versetzt man die alkoh. Lsg. mit einer Spur NaOH, so erhält man eine violette Färbung, die durch Verd. mit W. in Rot übergeht. $NH_2.OH.HNO_3$ und NaOH-Lsg. spalten HNO_3 nicht ab. — Verhalten des Br zu einer COOH-Gruppe. Die leicht dibromierbare α-Thiophensäure lieſs sich nicht tribromieren, sondern spaltet sich in CO_2 u. C_4Br_4S. COOH kann im Thiophen mithin kein Halogen in o-Stellung aufnehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2457—65. 13/11. [5/10.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.) Hefelmann.

Leopold Jesser, *Einwirkung von Basen auf Glykosen.* In einer früheren Arbeit

(83. II. 364)[1]) hat Vf. die Beziehungen zwischen den Glykosen des Invertzuckers zu dem Ätzkalk und Ätzkali beim Kochen festgestellt. Es wurde dabei gefunden, dafs die Aciditāt der aus den Glykosen entstehenden Säuren $1^1/_2$ Mol. Alkali, resp. Kalk auf 2 Mol. Glykose beträgt, wenn diese Bestimmung derart vorgenommen wurde, dafs in dem einen Falle der Ätzkalk durch CO_2 gefällt oder in dem anderen Falle das Prod. der Rk. mit überschüssiger Säure gekocht und diese titriert wurde. Die Unterss. wurden nun der Vollständigkeit wegen auf Ätzbaryt und kohlensaure Alkalien ausgedehnt.

Der Ätzbaryt verhält sich dem Kalk und dem Alkali analog. Auch hier ist die Aciditāt der entstandenen Säuren gleich $1^1/_2$ Mol. der Base auf 2 Mol. Glykose gerechnet. Mit den kohlensauren Alkalien setzen sich die Glykosen des Invertzuckers vollständig oder doch nahezu vollständig um, doch vollzieht sich die Rk. bedeutend langsamer, als bei den Ätzalkalien. Unter gleichen Umständen wirkt kohlensaures Kali energischer als kohlensaures Natron, andererseits ist Dextrose widerstandsfähiger als Lävulose. Die Rk. vollzieht sich unter Entwicklung von CO_2, folglich treiben alle aus den Glykosen entstehenden Säuren CO_2 aus ihren Alkalisalzen aus. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wieviel CO_2 sich bei totaler Zerstörung bildet, denn allem Anscheine nach mufs dieselbe in einem konstanten Gewichtsverhältnis zu den Glykosen stehen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden 0,5 g der Glykose mit 1 g CO_2-freiem Ätzkalk und 100 ccm W. unter Abschlufs der CO_2 der Luft gekocht, worauf die entstandene CO_2 bestimmt wurde. Dextrose gab im Mittel 0,32% CO_2, Lävulose 3,20% u. Invertzucker 1,56% CO_2. Rechnet man nun die 3,2% CO_2 der Lävulose u. die 1,56% des Invertzuckers auf ein Glykosemolekül $C_6H_{12}O_6 = 180$ um, so findet man 5,76 aus Lävulose und 2,8 Teile aus Invertzucker. Nun ist 5,5 ein Achtel und 2,75 ein Sechzehntel von 44, dem Molekulargewicht der CO_2. Die CO_2-Entwicklung aus Lävulose und Invertzucker stehen also im molekularen Verhältnis zu den Glykosen. Die geringe Entwicklung aus Dextrose fällt innerhalb der Fehlergrenzen. Daher kann man auch annehmen, dafs die CO_2 aus dem Invertzucker der Lävulose desselben entstammt.

Als Quelle der CO_2-Entwicklung bei der Schaumgärung hat HERZFELD den Invertzucker angegeben. Diese Beobachtungen HERZFELD's werden also im Prinzipe bestätigt, und die Entwicklung von freier CO_2, die dieser Forscher beobachtet hat, ist aus der sauren Rk. der Zersetzungsprodd. zu erklären. Diese sind demnach im stande, dieselbe auch aus kohlensaurem Kalk auszutreiben. Es wäre dies eine neue Quelle der CO_2-Entwicklung bei der Schaumgärung, falls die entsprechenden Sirupe kohlensauren Kalk, resp. kohlensaure Salze enthalten.

Vf. untersuchte ferner das Verhalten der Zersetzungsprodukte des Invertzuckers mit Alkalien gegen die Indikatoren bei der Titration saurer und alkal. Lagg. Bei der Titration der sauren Lagg. der Zersetzungsprodd. des Invertzuckers ist ein merklicher Einfluſs derselben auf die Indikatoren: Phenolphtaleïn, Lackmus u. Corallin nicht zu konstatieren. In sauren Lagg. werden dieselben durch überschüssiges Alkali nicht angegriffen. Beim Kochen mit Alkali entstehen saure Körper, die bei dem Freimachen mit Säuren verschieden auf die Indikatoren reagieren. Der Einfluſs derselben auf Corallin ist sehr klein, gröſser auf Lackmus und sehr groſs auf Phenolphtaleïn. Dieselben werden beim Kochen

[1]) Wir benutzen diese Gelegenheit, um einen Irrtum richtig zu stellen. Als Quelle wurde in dem obigen Referate über die erste Arbeit des Vfs. die N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 31. 3—11 genannt, wobei übersehen wurde, dafs der Bericht in dieser Zeitschrift ebenfalls nur Abdruck oder Referat war, während als erste Quelle auch für jene Arbeit des Vfs. die Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 22. 239 zu nennen gewesen wäre. — Red.

mit Säuren wieder in neutrale verwandelt. In der Kälte sind sie Säuren gegenüber beständig. Es ist auffallend, dafs diese Rkk. im allgemeinen mit denen der γ-Laktone analog sind. Die neutral reagierenden Laktone werden durch Kochen mit Alkalien in Säuren verwandelt, scheidet man die Säuren aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ab, so zerfallen dieselben namentlich beim Kochen in die neutral reagierenden Laktone und W. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **22**. 661—67.) SACHSSE.

O. Hesse, *Über Phloridzinzucker*. Durch Spaltung des Phloridzins nach dem Verf. von SCHIFF hatte Vf. (LIEBIG's Ann. **172**. 356) einen Zucker erhalten, welcher sich von der Glykose durch F., optisches Verhalten, Unfähigkeit der Anhydridbildung unterscheidet und vom Vf. Phlorose genannt wurde.

Nach den Unterss. von RENNIE (**87**. 800), E. FISCHER (**88**. 574), SCHUNK und MARCHLEWSKI (**93**. I. 936) erscheint der Phloridzinzucker als identisch mit der Glykose.

Als nun Vf. ein Phlorosepräparat, welches seit 15 Jahren in einem verschlossenen Glase aufbewahrt, und dessen Farbe bräunlich geworden war, von neuem untersuchte, so schied sich aus der Lsg. in Holzgeist ein Zucker mit allen Eigenschaften der Glykose aus. Er schmolz bei ca. 83°, zeigte das Drehungsvermögen des Glykosehydrats und lieferte jetzt auch Glykoseanhydrid (F. 146°). Somit war der Phloridzinzucker in Glykose übergegangen. Hierbei bleibt es unentschieden, ob dieser Übergang durch Einw. niederer Organismen (es zeigte sich in der früheren Lsg. eine Pilzvegetation) oder durch die Zeit der Aufbewahrung bewirkt wurde. In den Unterss. obiger Forscher kann demnach die anfängliche Phlorose durch irgend welche Ursachen in Glykose übergegangen sein. (LIEBIG's Ann. **277**. 302—4. 6/11 [25/9.] 93.) WACHTER.

C. J. Lintner und **G. Düll**, *Der Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung*. Bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke treten nach den Verss. der Vff. fünf Prodd. auf: drei Dextrine, die mit den längst bekannten Namen *Amylo-*, *Erythro-* und *Achroodextrin* bezeichnet werden können, und zwei Zuckerarten: *Isomaltose* und *Maltose*. Das Amylodextrin ist als das erste Spaltungsprod. der Stärke anzusehen. Die natürliche Stärke hat man als ein Gebilde höherer Ordnung anzusehen, das aus einer Vereinigung hochmolekularer Körper besteht. Durch energischen Eingriff zerfällt die Stärke zunächst in diese Komponenten, von denen das Amylodextrin den einfachsten und bei entsprechender Einwirkung fast ausschliefslich auftretenden darstellt. Bei der Einw. von Diastase zerfällt dann das Amylodextrin in Erythrodextrin, dieses geht in Achroodextrin über, welches sich in Isomaltose spaltet, worauf diese sich in Maltose umlagert. Beim Zerfall der Stärke durch Diastase kann man, vom Amylodextrin ausgehend, folgende Stadien unterscheiden:

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}.C_{12}H_{22}O_{11}],$$
$$3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}.C_{12}H_{22}O_{11}] + 6H_2O = 9[(C_{12}H_{20}O_{10})_5.C_{12}H_{22}O_{11}],$$
$$9[(C_{12}H_{20}O_{10})_5.C_{12}H_{22}O_{11}] + 45H_2O = 54C_{12}H_{22}O_{11},$$
$$54(C_{12}H_{22}O_{11}) = 54(C_{12}H_{22}O_{11}).$$

Diese vier Stadien, von denen das letzte den Übergang von Isomaltose in Maltose darstellt, treten nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern sie laufen neben einander her. Es ist daher durchaus nicht befremdlich, dafs man gleich in den ersten Stadien des diastatischen Prozesses Isomaltose u. Maltose findet. Ebenso erklären sich die violetten Abstufungen der Jodreaktion aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Amylo- und Erythrodextrin. Der diastatische Prozefs verläuft bekanntlich mit abnehmender Intensität, so dafs in einem bestimmten Stadium selbst unter günstigen Temperaturverhältnissen kein erheblicher Zuwachs an Maltose mehr erfolgt. In dieses Stadium tritt der Prozefs, wenn ziemlich genau $^2/_3$ des Achroodextrins in Maltose verwandelt sind. Man kann diese Erscheinung vielleicht mit

der Annahme erklären, dafs in dem Augenblicke, in welchem das Erythro- in Achroodextrin zerfällt, unter günstigen Umständen 2 Mol. des Achroodextrins sofort weiter in Isomaltose und Maltose zerfallen, während das dritte Molekül eine gegen Diastase widerstandsfähigere Form annimmt.

In einem experimentellen Teile beschreiben Vff. ausführlich die Operationen zur Charakterisierung der Prodd., sowie die Methoden zur Trennung und Reindarstellung der Stärkeumwandlungsprodukte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2533—47. 13/11. 93. München.) SACHSSE.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Beadle**, *Die Chemie der Pflanzenfasern, Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen.* Vff. wollen durch ihre Arbeit Aufschluſs geben über den wahrscheinlichen Zusammenhang des Prozesses der Holzbildung mit der allgemeinen Chemie der Cellulosen durch deren oxydierte Abkömmlinge oder Oxycellulosen. In der Jutefaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, ist die charakteristische Keto-R-Hexengruppe mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydierten und kondensierten Abkömmlingen verknüpft. Aus der Jutefaser kann man die nicht celluloseartigen Bestandteile nach verschiedenen Behandlungsweisen entfernen. Die Jutecellulose, wie man sie aber auch darstellt, besitzt stets die Zusammensetzung einer Oxycellulose. Vff. unterscheiden zwei Oxycellulosen in der Jutefaser, eine α-Cellulose u. eine β-Cellulose, die zum Unterschied von der α-Cellulose Methoxylgruppen enthält. Die α-Cellulose ist ferner zur Kondensation zu Furfurol befähigt, während man gewöhnlich annimmt, die Bildung von Furfurol aus vegetabilischen Produkten sei ein Beweis für das Vorhandensein einer Pentaglykose. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2520—33. 13/11. 93.) SACHSSE.

Wilhelm Traube, *Guanidinderivate zweibasischer Säuren.* Guanidin wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf Oxalsäure- und Malonsäureäther unter Abspaltung von A. energisch sein, wobei nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}\text{COO.C}_2\text{H}_5\\ \text{COO.C}_2\text{H}_5\end{matrix} + \begin{matrix}\text{NH}_2\\ \text{NH}_2\end{matrix}\!>\!\text{C:NH} = \begin{matrix}\text{CO.NH}\\ \text{CO.NH}\end{matrix}\!>\!\text{C:NH} + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O},$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}\text{COO.C}_2\text{H}_5\\ \text{CH}_2\\ \text{COO.C}_2\text{H}_5\end{matrix} + \begin{matrix}\text{NH}_2\\ \text{NH}_2\end{matrix}\!>\!\text{C:NH} = \text{CH}_2\!<\!\begin{matrix}\text{CO.NH}\\ \text{CO.NH}\end{matrix}\!>\!\text{C:NH} + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}.$$

Verbb. entstehen, die sowohl in ihrer Zus. wie in ihrem chemischen Charakter der Parabansäure und Barbitursäure nahestehen. Sie enthalten an Stelle des in diesen Säuren vorhandenen Harnstoffrestes den Guanidinrest. Sie sind, wie die Parabansäure und Barbitursäure, Säuren, doch schwächer als diese und besitzen andererseits, infolge des Ersatzes des Harnstoffrestes durch den stärker basischen Guanidinrest auch schwach basische Eigenschaften. Von Alkalien werden diese als Oxalyl-, bez. Malonylguanidin zu bezeichnenden Guanidinverbb. leicht in ihre Komponenten gespalten, während sie Säuren gegenüber verhältnismäſsig beständig sind. Vf. beschreibt folgende Verbb. aus diesen Gruppen: *Oxalylguanidin*, $C_3N_3O_2H_5.H_2O$, *Malonylguanidin*, $C_4H_5N_3O_2$, *Dibrommalonylguanidin*, $C_4H_3Br_2N_3O_2$, *Nitromalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2CHNO_2$, *Isonitromalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2C:NOH$, *Amidomalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2CHNH_2$, u. *Imidopseudoharnsäure*, $HN:C(NH.CO)_2CHNHCO.NH_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2551—58. 13/11. 93.) SACHSSE.

Johannes Thiele und **Karl Heidenreich**, *Triaxolderivate aus Amidoguanidin.* (Vorl. Mitt.) Das Nitrat des Acetylamidoguanidins, $HN:C\!<\!\begin{matrix}\text{NH.NH.CO.CH}_3\\ \text{NH}_2\end{matrix}$, geht bei der Behandlung mit Soda unter Wasserabspaltung in *Amidomethyltriaxol*, F. 148°, ll. in A. und W., wl. in Essigester, über. Vff. legen dem Triazol die folgende

Formel $H_2NC\begin{matrix}\diagup NH.N \\ \diagdown N\,.\,\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$ als wahrscheinlich bei, geben aber noch andere Möglichlichkeiten zu. Das Amidomethyltriazol bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen Salze, seine Silberverb. ist unl. in W., sein Nitrat schm. bei 171°, sein Pikrat bei 225°. Bei der Oxydation in alkal. Lsg. entsteht aus dem Amidomethyltriazol *Azomethyltriazol*, schwefelgelbes Pulver, unl. in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und Säuren. Dem Azomethyltriazol wird folgende Formel zugeschrieben.

$$\begin{matrix} N.HN \\ CH_3.\ddot{C}—N \end{matrix}\!\!>C.N:N.C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH.N \\ N—\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}.$$

Durch Reduktionsmittel, vorzüglich in saurer Lsg., wird das Azomethyltriazol in *Hydrazomethyltriazol*, dessen Chlorhydrat gegen 250° schm., übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2598—2602. 13/11. [12/10.] 93. München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) FROMM.

H. Salkowski, *Zur Kenntnis der Thioharnstoffe II.* Das Gemenge von Thioharnstoffen und Aminrhodanaten, welches beim Erhitzen der letzteren entsteht, behandelt Vf. mit ammoniakalischer Silberlsg. Dabei fällt Schwefelsilber aus dem Thioharnstoff und Rhodansilber aus dem Rhodanat. Mit Hilfe von Cyankaliumlsg. werden die Silberverbb. getrennt und zur Wägung gebracht. Auf diese Weise wird eine Berechnung der Bildung von Thioharnstoffen aus den Rhodanaten möglich. Aus je drei am *Methylaminrhodanat* und *Äthylaminrhodanat* angestellten Versuchsreihen ergiebt sich ein allmähliches Ansteigen der Thioharnstoffmenge mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens. Bei 150° fehlen der Summe der Rhodanate u. Thioharnstoffe schon fast 20% der angewendeten Substanz infolge von Nebenreaktionen. Aus je drei am *Dimethylaminrhodanat* und am *Diäthylaminrhodanat* angestellten Versuchsreihen geht hervor, dafs diese Rhodanate sich in viel geringerem Betrage umlagern, als die der primären Amine, dafs das Diäthylderivat weniger umlagerungsfähig ist, als das Dimethylderivat, und dafs Temperatur und Dauer des Erhitzens keinen merklichen Einflufs auf die Bildung der unsymmetrischen Thioharnstoffe haben. Den *unsymmetrischen Dimethylthioharnstoff*, F. 159°, hat Vf. in Substanz dargestellt und polemisiert gegen SPICA und CARRARA, welche F. 81—82° für diesen Körper angeben. Auch gegen MAZZARA wird wegen der FF. des Dibenzylaminrhodanats u. unsymm. Dibenzylthioharnstoffs polemisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2497—2506. 13/11. [14/8.] 93. Münster i. W. Chem. Inst. der kgl. Akad.) FROMM.

Lossen, *Ein vermeintliches Mifsverständnis.* Vf. polemisiert gegen A. HANTZSCH und A. WERNER (vergl. **93**. II. 432 u. 808). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2602—3. 13/11. [14/10.] 93. Königsberg.) FROMM.

Gerhard Gysae, *Zur Kenntnis des Diphenylmaleïnsäureanhydrids.* I. *Einige Imide der Diphenylmaleïnsäure. Äthyldiphenylmaleïnimid*, $C_{18}H_{10}O_2.N.C_2H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 108°; *Methyldiphenylmaleïnimid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, hellgelbe Nadeln, F. 158°; *Diphenylmaleïn-p-bromanil*, $C_{22}H_{14}NO_2Br$, braungelbe Krystalle, F. 133°; *p-Tolyldiphenylmaleïnimid*, $C_{23}H_{17}NO_2$, braungelbe Krystalle, F. 192°; *β-Naphtyldiphenylmaleïnimid*, $C_{26}H_{17}NO_2$, F. 192°; *Äthylendidiphenylmaleïnimid*, $C_{34}H_{24}N_2O_4$, hellgelbe Blättchen aus 1000 Teilen heifsem Eg.; *m-Phenylendidiphenylmaleïnimid*, $C_{38}H_{24}N_2O_4$, gelbes Pulver, F. 236°; Piperidin scheint kein Imid, sondern *piperidodiphenylmaleïnsaures Piperidin*, $C_{26}H_{32}N_2O_3$, F. 185—186°, zu bilden. II. *Chinaldin* bildet mit *Diphenylmaleïnsäureanhydrid* bei 153° schm. Nadeln, $C_{26}H_{28}N_2O_3$, von unbekannter Konstitution. III. m-Tolylessigsäure bildet mit Diphenylmaleïnsäureanhydrid das *m-Xylaldiphenylmaleïn*, $\begin{matrix} C_6H_5.C.C:CH.C_7H_7 \\ \| \;\;\;>O \\ C_6H_5.C.CO \end{matrix}$, gelbes Pulver, F. 134°;

hieraus durch NH_3 *m-Xylaldiphenylmaleïnimidin*, $C_{24}H_{19}NO$, hellgelbe Nadeln, F. 224—225°; *m-Nitroxylaldiphenylmaleïd*, $C_{24}H_{17}NO_4$, F. 165°.

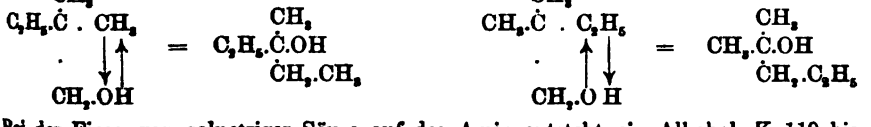
Isatin vereinigt sich mit Phenylessigs. zu *Isaphensäure*, $C_6H_4\langle^{C:C(C_6H_5)COOH}_{N:COH}$, Blättchen aus sd. Eg., F. 294—296°; *Bromisaphensäure*, $C_{16}H_{10}NO_3Br$, F. über 310°; *Chlorisaphensäure*, $C_{16}H_{10}NO_3Cl$, Blättchen aus h. Eg., F. 220°; *Hydroisaphensäure*, $C_{16}H_{13}NO_3$, Blättchen aus Essigsäure, F. 202°; HCl spaltet die Isaphensäure nicht. Essigsäureanhydrid vereinigt sich nicht mit Isatin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2478—86. 13/11. [14/11.] 93. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Oddo, *m-Phenylendiessigsäure u. das entsprechende Nitril.* Diese Säure wurde schon von KIPPING (**88**. 249) durch Verseifung ihres Nitrils mit alkoh. Kali dargestellt. Vf. ging ebenfalls von dem Nitril aus, das durch Einw. von Cyankalium auf Brom-m-xylylen, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, dargestellt wurde. Verfasser beschreibt das Nitril $C_6H_4(CH_2.CN)_2$ etwas abweichend von KIPPING als ein farbloses Öl. Die daraus durch Verseifung entstehende *m-Phenylendiessigsäure* schm., wie schon KIPPING angiebt, bei 170°. Daneben erhält man auch etwas p-Phenylendiessigsäure, weil das angewandte Brom-m-xylylen etwas Brom-p-xylylen enthielt. Die Trennung beider Säuren ist wegen der verschiedenen Löslichkeit der beiden Kalisalze in A. leicht. Das Kalisalz der m-Phenylendiessigsäure, $C_6H_4(CH_2.CO_2K)_2$, enthält, an der Luft getrocknet, 7 Mol. Krystallwasser, von denen im Vakuum über Schwefelsäure 6 Mol. entweichen, während das letzte Molekül erst bei 115—120° fortgeht. Mit Metallsalzlsgg. erhält man Ndd., von denen Vf. den Silberniederschlag, $C_6H_4(CH_2.CO_2Ag)_2$, und den Bleiniederschlag, $C_6H_4(CH_2.CO_2)_2Pb$, analysiert hat. Das saure Kalisalz, $C_6H_4.CH_2.CO_2K.CH_2.CO_2H$, erhält man, wenn man eine Lsg. der Säure in möglichst wenig A. mit der theoretischen Menge Kali versetzt. Der neutrale Methyläther, $C_6H_4(CH_2.CO_2CH_3)_2$, entsteht durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl und bildet eine farblose Fl., die bei gewöhnlichem Druck bei 298—300° sd.

Das Nitril der m-Phenylendiessigsäure l. sich in konz. Schwefelsäure unter Temperaturerhöhung. Wenn man dann nach dem Erkalten die Lsg. in viel W. eingießt, erhält man eine gelblich weiße Substanz, die Vf. anfangs für das Polymere $[C_6H_4(CH_2.CN)_2]_2$ hielt, womit freilich die Analyse nicht übereinstimmte. Vf. läßt daher die Natur dieser Verb. dahingestellt. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 336—44. 31/10. 93. Palermo.) SACHSSE.

F. Tiemann und **P. Krüger**, *Über Veilchenaroma.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2675—2708. — C. **93**. II. 1090.) ARENDT.

Paul Eschert und **Martin Freund**, *Über einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutans und sein Verhalten gegen salpetrige Säure.* Das *1-Amino-2,2-dimethylbutan*, K. 113—114°, dessen Chlorhydrat bei 225—228° schm., wird erhalten durch Reduktion des entsprechenden Cyanides mit Na und A. und liefert beim Behandeln mit Phenylsenföl *Phenylhexylsulfoharnstoff*, F. 120—121°. Beim Entschwefeln mittels Quecksilberoxyd entsteht aus dem letzteren *Phenylhexylharnstoff*, F. 103—105°. Mit Oxaläther reagiert das Aminodimethylbutan unter Bildung von *Dihexyloxamid*, F. 102°.



Bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Amin entsteht ein Alkohol, K. 119 bis 122°, welcher der sechsten Reihe angehört. Vff. schließen aus dem niedrigen K.,

sowie aus dem campherartigen Geruch dieses Alkohols, daſs derselbe tertiär sei. Demnach hat eine Umlagerung nach einer der beiden vorstehenden Gleichungen stattgefunden.

Der so entstandene Alkohol ist also entweder Methyldiäthylcarbinol, K. 121—122,5°, oder Dimethylpropylcarbinol, K. 122,5—123,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2490 bis 2493. 13/11. [14/10.] 93. Chem. Abteil. d. Pharmakol. Inst. Berlin.) FROMM.

Eug. Lellmann und **Joh. Haas**, *Über die Reduktion von Dinitrokörpern in alkalischer Lösung. o-Dinitrodibenzyläthylamin*, F 56°, $C_2H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$, geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und NaOH in *o-Diamidodibenzyläthylamin*, F. 94°, über. o-Dinitrodibenzylmethylamin verwandelt sich bei der gleichen Behandlung in o-Diamidodibenzylmethylamin, F. 96°. Ebenso entstehen aus o-Dinitrodibenzylpropylamin, F. 31°, das o-Diamidodibenzylpropylamin, F. 112°, aus o-Dinitrodibenzylisobutylamin, F. 62°, das o-Diamidodibenzylisobutylamin, F. 132°, aus o-Dinitrodibenzylallylamin, F. 55°, das o-Diamidodibenzylallylamin, F. 104°, aus o-Dinitrotribenzylamin, F. 82°, das o-Diamidotribenzylamin, F. 143°. Nach den Arbeiten von LELLMANN, ARNOLD und MAYER (vergl. **92**. I. 169. 628) verhält sich nun das o-Dinitrodibenzylamin bei der Reduktion in alkal. Lsg. nach der folgenden Gleichung:

$$2HN<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4NO_2\\CH_2.C_6H_4NO_2\end{matrix} + 16H = 8H_2O + HN<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4N:N.C_6H_4.CH_2\\CH_2.C_6H_4N:N.C_6H_4.CH_2\end{matrix}>NH,$$

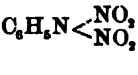
während sein Phenylderivat, das Dinitrodibenzylanilin:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4NO_2\\CH_2.C_6H_4NO_2\end{matrix} + 8H = 4H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4N\\CH_2.C_6H_4\ddot{N}\end{matrix},$$

intramolekular reduziert wird, und die Derivate mit fetten Alkylresten nach vorliegender Arbeit bis zu Aminen reduziert werden, ohne Azokörper zu liefern. Vff. suchen diese Unterschiede aus der Verschiedenheit der geometrischen Konfiguration zu erklären, welche sie sich nach folgendem Schema, in dem die punktierten Linien die Benzylreste bedeuten, vorstellen:

I

II



III

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2583—89. 13/11. [26/10.] 93. Gieſsen. Physikal.-chem. Institut.) FROMM.

V. Merz und **S. Paschkowezky**, *Über eine neue Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine*. Aus aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen u. aromatischen Aminen lassen sich in Ggw. anorganischer Basen (Natronkalk) sekundäre Amine darstellen. Das Reaktionsgemenge wird im Rohr 8 Stunden auf Temperaturen von 340 bis 390° erhitzt. So entsteht *Phenyl-p-tolylamin* in wechselnden Ausbeuten neben Diphenyläther aus Brombenzol, Chlorbenzol, Jodbenzol und p-Toluidin, auch aus p-Bromtoluol oder p-Jodtoluol und Anilin entsteht Phenyl-p-tolylamin. *Phenyl-o-tolylamin* wurde neben Diphenyloxyd aus Brombenzol und o-Toluidin erhalten. *Diphenylamin* wurde neben Diphenyloxyd und Phenol aus Brombenzol und Anilin, *Di-p-tolylamin* aus p-Bromtoluol u. p-Toluidin dargestellt. Aus Brombenzol, Natronkalk u. Ammoniumcarbonat vermochten Vff. geringe Mengen von Anilin darzustellen. (J. pr. Chem. **48**. 454—66. 30/10. 93. Zürich. Univ.-Lab.) FROMM.

E. Castellaneta, *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Amidophenol und dessen Äther*. I. *Einwirkung auf das Chlorhydrat des Methyläthers (p-Anisidin), $CH_3O.C_6H_4(NH_2).HCl$.* Die Rk. erfolgt bei dem Erwärmen beider Substanzen im Schwefelsäure- und Sandbade nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2.HCl} = C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OCH_3 + HCl + H_2O.$$

Dieselbe Verb., die Vf. *p-Methoxyphenylphtalimid* nennt, entsteht auch beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Phtalsäure mit Acetyl-p-anisidin (Methacetin):

$$C_6H_4<^{COOH}_{COOH} + C_6H_4<^{OCH_3}_{NH.CO.CH_3} = C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OCH_3 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Das *Methoxyphenylphtalimid* krystallisiert aus Essigsäure in Nadeln, die teils gelb, teils weiſs sind, und die bei 100° vollständig gelb werden. Beim Umkrystallisieren einer solchen aus weiſsen und gelben Krystallen gemischten Probe aus A. wurden seidenglänzende, ganz weiſse Krystalle erhalten. Beide Varietäten schm. bei 160°, wl. in W., ll. in A. und Essigsäure, unl. in Ä.

p-Äthoxyphenylphtalimid, $C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OC_2H_5$. Diese Substanz wird in ähnlicher Weise entweder aus Phtalsäureanhydrid und dem Chlorhydrat des p-Amidophenetols, $C_6H_4(NH_2).OC_2H_5.HCl$, oder aus Phtalsäure und Phenacetin dargestellt. Auch die Bildungsgleichungen sind hier ganz die entsprechenden wie oben. Das *p-Äthoxyphenylphtalimid* krystallisiert aus Essigsäure in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 204° schm., unl. in W., wl. in A., ll. in Essigsäure, unl. in Ä.

Die erwähnten Imide geben, mit konz. Kalilauge erwärmt, die Kalisalze der entsprechenden Phtalaminsäuren. Die *p-Methoxyphenylphtalaminsäure*, $C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OCH_3.COOH$, ist unl. in W., ll. in A. und Essigsäure und bildet, wie das Imid je nach den Umständen weiſse und gelbe Krystalle, die bei 149—150° schm. Die *p-Äthoxyphenylphtalaminsäure* bildet blaſsgelbe Krystalle, unl. in W., l. in A. und Essigsäure, F. 204°. Von den Phtalimiden wurden auch Nitroverbb. dargestellt. (L'Orosi **16**. 289—98. Sept. 1893.) SACHSSE.

Eug. Lellmann und **Rich. Hailer**, *Über einige amidierte Amidinbasen.* Wie Tetrazofarbstoffe sind bekanntlich auch die Derivate des Dehydrothio-β-toluidins substantive Baumwollfarbstoffe, die Eigenschaft scheint dem Ring $C<^{S-C}_{N-C}$ zuzukommen. Wird in diesem Ring der S durch NH vertreten, so entsteht ein in den Anhydrobasen vorhandener Ring. Die von diesen, z. B. vom *p-Amidobenzenyltoluylenamidin*, $NH_2.C_6H_4.C<^{NH}_{N}>C_6H_3.CH_3$, gelbliche Nadeln, F. 113—114°, abgeleiteten Azofarbstoffe sind auch substantive Farbstoffe für Baumwolle. Auch die Stellung des Amidocharakters ist ohne Einfluſs auf die chromogene Natur, *m-Amidobenzenyltoluylenamidin*, $C_{14}H_{13}N_3$, Blättchen, F. 238°, liefert ebenfalls noch Farbstoffe mit allerdings geringerer Affinität für Baumwolle. Beschrieben sind noch *p-Amidobenzenyl-m-xylylenamidin*, $C_{15}H_{15}N_3$, Nadeln, F. 183°, u. die zur Darst. der Amidine verwendeten: *p-Nitrobenz-m-xylid*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, graue Prismen, F. 166°; *p-Nitrobenznitro-m-xylid*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, F. 139—140°; *p-Nitrobenz-p-toluid*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$, Nadeln aus Eg., F. 203°, u. *p-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid*, $C_{14}H_{11}N_3O_5$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 171—172°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2759—63. 27/11. [16/11.] 93. Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Martin Freund und **S. Wischewiansky**, *Über die Einwirkung von Thionyl-, Phtalyl- und Succinylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins.* Die Verss. sollten feststellen, ob die dem Phosgen und Thiophosgen vergleichbaren Säurechloride diesen ähnlich wirken. Thionylchlorid $SOCl_2$ giebt mit Säurederivaten des Phenylhydrazins keine krystallisierten Produkte, mit Diphenylsulfocarbazon und Diphenylsulfocarbazin entsteht $C_6H_5.N—N$ / $SO.S.C.N : N.C_6H_5$, und aus dem Carbazon und Phtalylchlorid ein analoges Produkt. Succinylchlorid scheint ähnlich zu wirken. Phtalylchlorid bildet

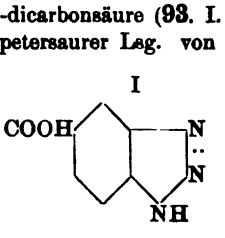
mit Acetylphenylhydrazin das *Phtalylphenylphenylhydrazin*, Succinylchlorid das *Succinyldiacetylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{22}O_4N_4$, Blättchen aus h. A., F. 219°, u. entsprechend aus Formylphenylhydrazin das *Succinyldiformylphenylhydrazin*, $C_{18}H_{18}N_4O$, F. 246 bis 247°. *Thionyl-ψ-diphenylsulfocarbazon*, $C_{13}H_{10}N_4S_2O$ (s. o.), F. 144—145°; *Phtalyl-ψ-diphenylsulfocarbazon*, $C_{21}H_{14}N_4O_2S$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 182°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2494—96. 13/11. [14/10.] 93. Berlin. Chem. Abtl. d. pharmak. Inst.) WAGNER.

Ira Remsen, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäuresulfinid.* Die Ergebnisse JESURUNS (**93**. II. 862) sind zum Teil schon durch Vf. u. DOHME bekannt. — Das Chlorid der o-Sulfobenzoësäure besteht aus zwei, bei 78° u. 22° schm. Isomeren. Mit NH_3 geben beide dasselbe Sulfinid (Saccharin), mit Anilin aber verschiedene Anilide. — Die Arbeit von RICH (Amer. Chem. J. **11**. 348) wird von HARTMANN fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2634—35. 13/11. [26/10.] 93. Baltimore.) WAGNER.

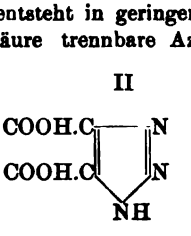
P. Cazeneuve, *Homologe des Gallanilids.* (Vgl. **93**. I. 830.) Zur Darst. des *Gallotoluids* erhitzte Vf. Tannin mit p-Toluidin auf 100°. Man erhält krystallinische, sehr weiße Blättchen, die bei 210° schm. und die erwartete Zus. $C_6H_2(OH)_3.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ haben. Aus wss. A. oder W. krystallisiert, enthält die Verb. 2 Mol. W., die bei 100° entweichen. Mit HCl spaltet sich das Toluid bei 150° in Gallussäure und p-Toluidin, mit Metallsalzen giebt das Toluid Ndd. Mit o-Toluidin, Methylanilin, Dimethylanilin und Xylidin ließen sich bei Einw. auf Tannin keine bestimmten Verbb erhalten. (C. r. **117**. 633—35. [6/11.* 93.].) SACHSSE.

J. A. Bladin, *Über die Oxydation des Azimidotoluols II.* Neben 1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonsäure (**93**. I. 646) entsteht in geringer Menge die ll., als Ag-Salz in stark salpetersaurer Lsg. von Oxalsäure trennbare Azimidobenzoësäure (I), $(C_7H_4N_3O_2)_2$. $Ca + 4H_2O.(C_7H_4N_3O_2)_2Ba + 7H_2O$, Nädelchen. Die *Triazoldicarbonsäure* (II) bildet monosymmetrische Krystalle mit zwei Mol. W., $C_2HN_3(COO)_2NH.Ba + H_2O$, geht beim Erhitzen im CO_2-Strom nicht glatt in 1,2,3-Triazol, $C_2H_3N_3$, hygroskopisches Öl, K_{749}. 208—209°; $C_2H_3N_3HgCl$; Benzoyltriazol, $C_2H_2N_3.CO.C_6H_5$, Prismen aus Ä., F. 111—111,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2736 bis 2738. 27/11. [13/11.] 93. Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

I



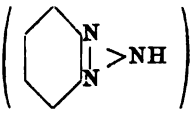
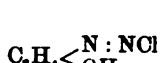
II



Henry E. Armstrong, *Die Einwirkung von Brom auf Azobenzol.* WERIGO giebt an, ein farbloses Tetrabromazobenzol erhalten zu haben, und der Vf. hat dies als ein Argument für seine Hypothese über die Konstitution des Azobenzols angeführt. Bei Darst. des Präparates nach den Angaben von WERIGO stellte sich aber heraus, daß das Produkt kein *Tetrabromazobenzol*, sondern ein bei 285° schm. *Tetrabrombenzidin* ist, identisch mit dem von CLAUS u. RISLER aus Benzidin dargestellten Produkt. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 255.) BODLÄNDER.

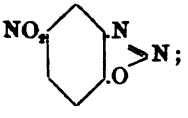
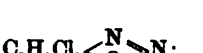
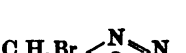
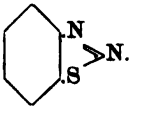
F. Jacobson, *Über Diazosulfide.* Die o-amidierten aromatischen Merkaptane zeigen nach A. W. VON HOFMANN (**87**. 931. 1137 u. a.) in ihrem Verhalten gegen organische Säuren, resp. deren Chloride oder Anhydride die größte Analogie mit den o-Amidophenolen und o-Diaminen.

Weniger gleichartig wirkt salpetrige Säure auf die Glieder dieser drei Klassen. So entstehen durch Einw. von salpetriger Säure auf Orthodiamine die *Azimide* (I), sehr beständige Verbb., welche sich nicht wie Diazoverbb. verhalten, sondern destilliert werden können u. auch chemischen Agenzien gegenüber sehr widerstandsfähig sind.

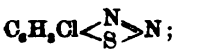
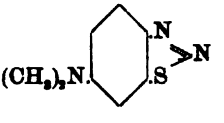
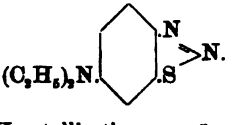
I. resp.  ; II. 

o-Amidophenole liefern mit salpetriger Säure teils *Diazochloride*, z. B. die Verb. II. aus o-Amidophenol, welche wie andere Diazoverbb. in Cl-, J-, CN-Verb. übergeführt werden kann, teils *Diazooxyde*, welche in ihrer Konstitution wohl den Azimiden vergleichbar sind, aber ein ganz anderes Verhalten zeigen. Sie verpuffen lebhaft beim Erhitzen über 100° und entbinden ihren Stickstoff beim gelinden Erwärmen ihrer alkohol. Lsg. mit Kaliumcarbonat.

Die Diazooxyde entstehen bei der Diazotierung von Amidophenolen, welche im Benzolkern negative Gruppen enthalten, und ist ihre Bildung nicht von der Orthostellung abhängig, indem auch vom p-Amidophenol sich ableitende Diazooxyde bekannt sind. Hierher gehören z. B. Verbb. III. (Griess), IV. (R. Schmitt), V. (Böhmer).

III.  IV.  V.  VI. 

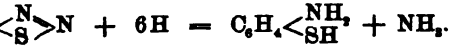
Die o-Amidomerkaptane gehen durch Einw. von salpetriger Säure — gleichgültig, ob ihr Benzolkern indifferente, basische oder saure Substituenten enthält — in *Diazosulfide* (VI.) über, die in ihrer Beständigkeit weit mehr an die Azimide als an die Diazooxyde erinnern. Solche Verbb. wurden beschrieben von Beilstein und Kurbatow (VII.), Bernthsen (VIII und IX), Vf. (teils in Gemeinschaft mit Ney) (**89**. I. 671).

VII.  VIII.  IX. 

Die Diazosulfide sind meist Verbb. von großem Krystallisationsvermögen, besitzen zum Teil charakteristischen, süßlichen Geruch, sind farblos, soweit sie nicht durch Substituenten Färbung oder saure, resp. basische Natur erlangen, u. sind nur sehr schwach basisch. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien entwickeln die Diazosulfide keinen Stickstoff und können mit denselben teilweise bis gegen 200° ohne Veränderung erhitzt werden.

Die einfacheren Diazosulfide sind mit Wasserdampf flüchtig, können im Vakuum ohne Zers. destilliert werden und zersetzen sich oberhalb 200° unter gewöhnlichem Druck unter Stickstoffentwicklung ohne Verpuffung. Hierbei entstehen bei manchen Gliedern Körper von der Art des Diphenylendisulfids, z. B.:

Durch Reduktion werden die Diazosulfide in Ammoniak und das betreffende Amidomerkaptan gespalten, z. B.:



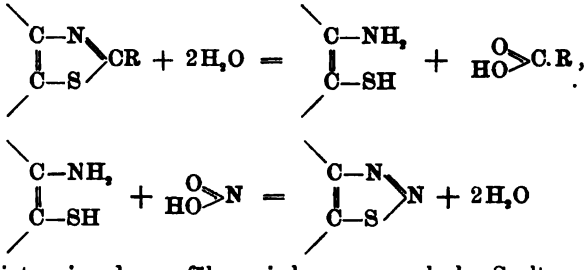
Durch Oxydationsmittel werden die Diazosulfide nicht charakteristisch verändert

Mit einem Mol. Halogenalkyl geben sie Verbb. von dem salzartigen Charakter der Sulfinverbb., resp. der quaternären Ammoniumverbb.

Hinsichtlich der Beständigkeit der Diazosulfide weist Vf. besonders daraufhin, daſs dieselbe wohl an jene der Azimide erinnert, aber ihr bei weitem nicht gleichkommt.

Es sind durch Einw. von Diazokörpern auf Merkaptane auch Verbb. darstellbar, welche die Gruppe —N=N—S— in zwei Kerne eingreifend enthalten, z. B. HOCO. $C_6H_4.N{=}N{-}S.C_6H_5$ (**90**. II. 652; **91**. I. 1058). Diese sehr unbeständigen Verbb. geben ihren Stickstoff beim gelinden Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Sulfiden ab. Auch bei ihrer Bildung zeigt es sich, daſs zur Vereinigung der Diazogruppe mit dem Schwefelatom eine gröſsere Neigung besteht als zur Vereinigung mit dem Sauerstoffatom, daſs in der Wirkungsweise auf Diazoverbb. mithin die Sulfhydrylgruppe der Amidgruppe viel näher steht als die Hydroxylgruppe.

Zur Darstellung der Diazosulfide braucht man nicht von den reinen o-Amidomerkaptanen auszugehen. Die leicht zugänglichen Anhydroverbb. der Amidomerkaptane (**91**. II. 54) liefern beim Schmelzen mit Kali oder auch beim Erhitzen mit alkoh. Kali oder wss. Ammoniak unter Spaltung eine Lsg. des zu Grunde liegenden Amidomerkaptans neben überschüssigem Alkali und anderen Spaltungsprodukten, deren Ggw. die Bildung der Diazosulfide nicht stört. Es lassen sich daher in fast allen Fällen die beiden Reaktionen:



unmittelbar hinter einander ausführen, indem man nach der Spaltung auf die angesäuerte Lsg. Nitrit einwirken läſst oder schon zu der alkal. Lsg. Nitrit zugiebt und darauf ansäuert. Auf diesem Wege wurde z. B. die Stammsubstanz, das Phenylendiazosulfid, in erheblicher Quantität gewonnen.

Die Darst. eines aliphatischen Diazosulfids gelang nicht, indem bei Einw. nascenter salpetriger Säure auf eine wss. Lsg. von salzs. Amidoäthylmerkaptan schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoffentwicklung eintritt. (LIEBIG's Ann. **277**. 209 bis 218. 6/11. 93.) WACHTER.

P. Jacobson und **H. Janssen**, *I. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsprodukte.* Zur Darst. des Phenylendiazosulfids, welches aus o-Amidophenol mittels salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\overset{NH_2}{SH} + NO.OH = C_6H_4{<}\overset{N}{S}{>}N,$$

entsteht, geht man direkt von dem Benzenylamidothiophenol aus, welches (5 g) beim Erhitzen (195—210°, 3 Stunden, Rohr) mit Kali (10 g) und A. (20 ccm) nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\overset{N}{S}{>}C.C_6H_5 + 2KOH = C_6H_4{<}\overset{NH_2}{SK} + KO.CO.C_6H_5,$$

gespalten wird. Das Reaktionsprodukt wird in w. W. gelöst, mit verd. Schwefelsäure übersättigt, die ausgeschiedene Benzoësäure entfernt, A. mittels Wasserdampf abge-

blasen, die Lsg. auf ca. +5° abgekühlt, eine konz. Lsg. von Natriumnitrit tropfenweise unter Umschütteln zugesetzt und hierauf das gebildete Phenylendiazosulfid im Wasserdampfstrom abdestilliert (Ausbeute 50—60% der Theorie).

Das *Phenylendiazosulfid*, $C_6H_4N_2S$ (F. 35,5—36°, resp. 34,95°, farblose, derbe, rhombische Tafeln, ll. in A., Ä., Benzol, Lg., Geruch süßlich aromatisch, K. 129° bei 10 mm, 188° bei 150° mm) verursachte in einigen Fällen bei Berührung höchst unangenehme Hautausschläge. Es bewirkte bei Kaninchen eine sich allmählich ausbildende Lähmung des Zentralnervensystems, ein kontinuierliches Sinken der Körpertemperatur bis auf ungewöhnlich niedrige Grade (23° einige Stunden ante mortem). Das Phenylendiazosulfid ist sehr schwach basisch, kann ohne Zersetzung mit A. auf 150—160° (mehrere Stunden, Rohr), mit 20%iger Kalilauge auf 150°, mit 27%iger Schwefelsäure auf 200° erhitzt werden, wird durch Zinn und Salzsäure, resp. Eisenfeile und Essigsäure (Kochen) in Amidothiophenol, $C_6H_4(NH_2)(SH)$ und Ammoniak gespalten und wird durch Oxydationsmittel scheinbar direkt verbrannt.

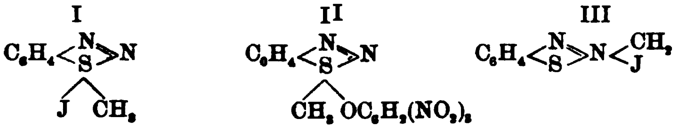
Bei höherer Temperatur (200—250°) zersetzt sich das Phenylendiazosulfid in Diphenylendisulfid (F. 156°, Nadeln aus h. A.), Stickstoff:

$$2C_6H_4<{}^{N}_{S}>N = C_6H_4<{}^{S}_{S}>C_6H_4 + 2N_2,$$

und eine dunkel gefärbte, stickstoffhaltige Masse.

Derivate des Phenylendiazosulfids: 1. *Platindoppelsalz*, $(C_6H_4N_2S.HCl)_2PtCl_4$ (sechsseitige Täfelchen); 2. *Quecksilberchloridverb.*, $C_6H_4N_2S.HgCl_2$ (Nadeln aus h. A., h. W.), mittels alkoh. Lsg. von $HgCl_2$; 3. *Methylphenylendiazosulfinjodid* (I) (rote Nadeln aus W.), mittels Jodmethyl bei 100° (Rohr); 4. *Äthylphenylendiazosulfinjodid*, $C_6H_4N_2S.C_2H_5J$ (rote, derbe Prismen aus W.), mittels Jodäthyl; 5. *Methylphenylendiazosulfinchlorid*, $C_6H_4N_2S.CH_3Cl$ (farblose Säulen aus W.), aus dem Jodid mittels Chlorsilber; 6. *Äthylphenylendiazosulfinchlorid*, $C_6H_4N_2S.C_2H_5Cl + 2H_2O$ (F. 70—80°, im Krystallwasser, säulenförmige Krystalle aus W.); 7. *Methylphenylendiazosulfinpikrat* (II) (gelber, krystallinischer Nd.), aus dem betreffenden Jodid mittels Ammoniumpikrat; 8. *Äthylphenylendiazosulfinpikrat*, $C_6H_4N_2S.C_2H_5OC_6H_2(NO_2)_3$ (federartige Krystalle aus A.):

I II III



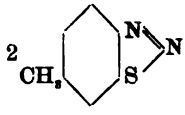
Diese Halogenalkyladditionsprodukte sind l. in W., salzartig und sind wahrscheinlich Sulfinverbb. obiger Zus., jedoch könnte die Fixierung des Halogenalkyls auch an den Stickstoffatomen (S. III) statthaben. Mit frisch gefälltem Silberoxyd geben die Jodide stark alkal., sehr unbeständige Sulfinhydroxyde. (LIEBIG's Ann. **277**. 218—31. 6/11. 93.) WACHTER.

P. Jacobson und **E. Ney**, *II. Homologe des Phenylendiazosulfids.* Zur Gewinnung der Homologe des Phenylendiazosulfids benutzten Vff. die Äthenylverbb. der entspr. Amidomerkaptane, welche durch Oxydation der Homologen des Thioacetanilids gewonnen werden (**89**. I. 671). Nach den Rkk.: z. B.

1. Ausgangsprod.: $CH_3.C_6H_4.NH_2$. — 2. Acetylierung: $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. — 3. Behandlung m. P_2S_5: $CH_3.C_6H_4.N:C(SH).CH_3$. — 4. Oxydation: $CH_3.C_6H_3<{}^{N}_{S}>C.CH_3$. — 5. Spaltung mit Kali: $CH_3.C_6H_3(NH_2)(SH)$. — 6. Diazotierung: $CH_3.C_6H_3<{}^{N}_{S}>N$ verwandelten Vff. das p-Toluidin, das unsymm. Metaxylidin und das ps-Cumidin in Diazosulfide.

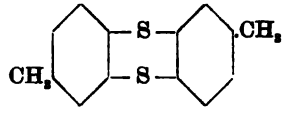
Diese sind: 1. *Tolulendiazosulfid* (I.), $CH_3.C_6H_3N_2S$ (F. 42—43°, resp. nach der Erstarrungsmethode F. 40,9°, farbl., schiefwinklige Tafeln aus Ä.; ll. in A., Ä.), wird durch Sn und HCl in Ammoniak und Amidotolylmerkaptan gespalten, giebt beim Erhitzen auf 200—220° unter Stickstoffentw. *Ditoluylendisulfid* (II.) (F. 116°, schwach gelbl. Nadeln aus A.; in konz. Schwefelsäure prachtvoll königsblau l.) nach der Gleichung:

I



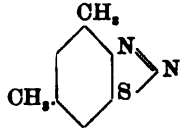
$= 2N_2 +$

II.

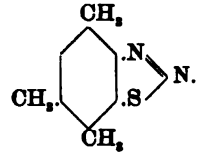


Mit Jodmethyl resultiert das *Methyltoluylendiazosulfinjodid*, $CH_3.C_6H_3N_2S.CH_3J$ (goldgelbe Säulen aus W.). Das entspr. Chlorid krystallisiert in glzd. Blättchen. — 2. *Xylylendiazosulfid* (III.) (F. 37°, glzd. Nadeln, sll. in A., Ä.), zersetzt sich bei ca. 250° in Stickstoff u. *Dixylylendisulfid*, $(CH_3)_2C_6H_3S_2C_6H_2(CH_3)_2$ (F. 118°, Nadeln; in konz. H_2SO_4 prächtig königsblau l.) und addiert schwierig Jodmethyl. — 3. *Cumylendiazosulfid* (IV.) (F. 85°, Prismen aus A.), giebt bei ca. 270° Stickstoff ab.

III.



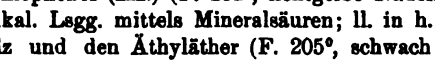
IV.



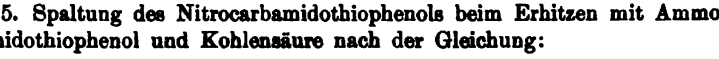
(Liebig's Ann. **277**. 232—36. 6/11. 93.) Wachter.

A. Kwaysser, *III. Substitutionsprodukte des Phenylendiazosulfids.* Zum Nachweis, daſs sich auch o-Amidothiophenole mit negativer substituierter Gruppe sich ebenso verhalten wie jene mit basischem (Bernthsen), resp. indifferentem (P. Jacobson und Ney) Substituenten, d. h. daſs dieselben Diazosulfide bilden, verwandelte Vf. das Nitroderivat und die Carbonsäure des o-Amidothiophenols, $NO_2—C_6H_3(NH_2)(SH)$ und $CO_2H—C_6H_3(NH_2)(SH)$ mittels salpetriger Säure in die entsprechenden Diazosulfide.

Das Nitroamidothiophenol, $NO_2—C_6H_3(NH_2)^1(SH)^2$ (F. 83—84°, mkr. lichtgelbe Nadeln aus A.; identisch mit dem Körper von Mylius 1883) wurde aus Phenylsenföl auf folgendem Wege erhalten: 1. Addition von A. zu *Phenylsulfurethan*, $C_6H_5.N:C(OC_2H_5)(SH)$. — 2. Oxydation zu *Äthoxysenföl* (I.). — 3. Verseifung durch HCl zu *Carbamidothiophenol* (II.). — 4. Nitrierung mittels HNO_3 (D. 1,520) zu Nitrocarbamidothiophenol (III.) (F. 252°, lichtgelbe Nadeln aus h. A., weiſser, gallertiger Nd. aus alkal. Lsgg. mittels Mineralsäuren; ll. in h. A.), giebt ein gelbes krystallin. Natriumsalz und den Äthyläther (F. 205°, schwach lichtgelbe Nadeln, ll. in h. A., Bzl.). — 5. Spaltung des Nitrocarbamidothiophenols beim Erhitzen mit Ammoniak in Nitroamidothiophenol und Kohlensäure nach der Gleichung:



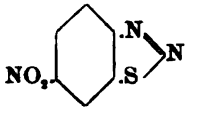
I. II. III.



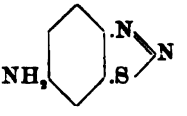
Durch Einw. von salpetriger Säure auf das Nitroamidothiophenol in dem der Gleichung:

entsprechenden Mengenverhältnis erhält man das Nitrophenylendiazosulfid (IV.) (F. 136—137°, goldgelbe Blättchen aus A.), welches durch Schwefelwasserstoff in alkohol., ammoniakal. Lsg. zu *Amidophenylendiazosulfid* (V.) (F. 112°, farbl. Nadeln aus h. Bzl.; ll. in A., Ä., h. Bzl.) reduziert wird. Letztere Base ist in verd. Mineralsäuren l. und wird aus diesen Lsgg. durch Ätznatron oder Ammoniak wieder gefällt. Zu der *Carbonsäure des Phenylendiazosulfids* (VI.) gelangte Vf. auf dem Wege (VII bis XI), indem zunächst Nitrocarbamidothiophenol (III.) zu *Amidocarbamidothiophenol* (VII.) (F. 222—223°, matte, farbl. Nadeln aus h. W.) reduziert, und dieses dann mittels der SANDMEYER'schen Rk. in *Cyancarbamidothiophenol* (VIII.) (F. oberhalb 250°, lichtgelbe, mkr. Nadeln aus absol. A.) übergeführt wurde. Durch Kalischmelze (220—230°) gelangt man dann zur *Carbonsäure des Amidothiophenols* (IX.), die dann mittels salpetriger Säure zu der *Carbonsäure des Phenylendiazosulfids* (X., resp. VI.) (F. 138—139°, weifser amorpher Nd. aus dem Kaliumsalz mittels HCl; Nädelchen aus h. wss. Lsg.; sll. in A., Ä.) führt.

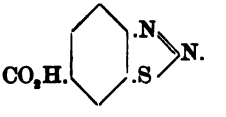
IV.



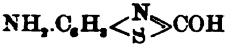
V.



VI.

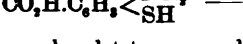


VII.

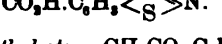


VIII.

IX.



X.



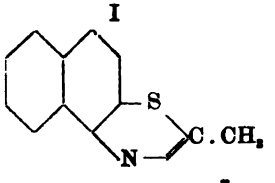
Zur Reinigung der letzteren wurde der *Methylester*, $CH_3CO_2.C_6H_3N_2S$ (F. 150 bis 151°, weifse oder schwach gelbe Nadeln aus A.) benutzt. (LIEBIG's Ann. **277**. 237—56. 6/11. 93.) WACHTER.

C. Schwarz, *IV. Über ein Naphtylendiazosulfid.* Zur Gewinnung von Naphtylendiazosulfiden empfahl es sich, von den beiden isomeren Thioacetnaphtaliden auszugehen, welche durch Oxydation nach dem JACOBSON'schen Verfahren die Äthenylverbb. liefern.

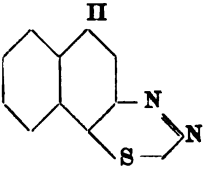
Das Oxydationsprod. des α-Thioacetnaphtalids, nach JACOBSON (**88**. 1505) wahrscheinlich ein Äthenyl-1-amido-2-thionaphtol (I.), liefert, mit alkoh. Kali erhitzt, ein Amidothionaphtol (**87**. 992; **88**. 1505; **91**. II. 54), das mit salpetriger Säure kein Naphtylendiazosulfid, sondern das Diamidodinaphtyldisulfid, $NH_2.C_{10}H_6.S.S.C_{10}H_6.NH_2$ (JACOBSON) giebt.

Durch Oxydation des β-Thioacetnaphtalids entsteht *Äthenyl-2-amido-1-thionaphtol*, $C_{12}H_9NS + H_2O$ (F. ca. 80°, wird bei 68—70° weich; glänzende Tafeln aus verd. A.; nach SÜILWALD, **88**. 1505, F. 81°, glänzende Blätter), welches mit Ätzkali geschmolzen (220—230°; 20 Minuten) und dann mit Natriumnitrit und Salzsäure be-

I



II

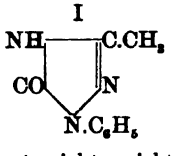


handelt, neben unveränderter Äthenylverb. das *Naphtylendiazosulfid* (II.) (F. 89°), bronzeglänzende Nädelchen von süfslichem Geruch aus Lg.; ll. in Lg., A., Ä.) liefert.

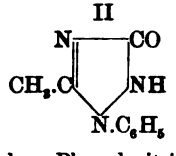
Dieses Diazosulfid verhält sich dem Phenylendiazosulfid analog. Es löst sich in konz. Salzsäure u. fällt beim Verd. mit W. wieder krystallinisch aus. Es läfst sich unzersetzt mit verd. Salzsäure kochen, giebt in alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ einen Nd. (glänzende Blättchen) u. zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 185—270°. (LIEBIG's Ann. **277**. 257—61. 6/11. 93.) WACHTER.

O. Widman, *Neue Triazol- und Triazinderivate.* Kocht man in Benzollösung Phenylsemicarbazid mit Säurechloriden, so entstehen Verbindungen der Formel $C_6H_5N<^{COR}_{NH.CO}>NH$, (**93**. I. 937). Sie sind nicht zu Triazolen kondensierbar, Phenylsemicarbazid selbst aber geht beim Kochen mit konz. Ameisensäure in *1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $C_6H_5N<^{CH:N}_{N\ :\ C.OH}$, Blätter aus Eg., über. Aus diesem entsteht durch P_2S_5 ANDREOCCI's *Phenyltriazol* (**90**. II. 951 und **91**. I. 1954). Kocht man α-Phenylglycinylphenylhydrazid, $C_6H_5.N<^{NH_2}_{CO.CH_2.NH.C_6H_5}$, mit krystallisierter Essigsäure, so entsteht *Diphenylacitetrahydrotriazin*, $C_6H_5N<^{CO.CH_2}_{N\ :\ CH}>N.C_6H_5$, Blätter aus sd. A., F. 173—174°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2612—17. 13/11. [26/10.] 93. Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

O. Widman, *Über die Konstitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen.* BLADIN hat Triazole, ausgehend vom Cyanphenylhydrazin, $CN.C(:NH).N<^{NH_2}_{C_6H_5}$, dargestellt, während ANDREOCCI zum Teil dieselben Verbb. aus Phenylhydrazin u. Acetylurethan erhielt. Hieraus folgert er z. B. für Phenylmethylacitriazol die Formel I, während BLADIN derselben Verb. die Formel II



I



II

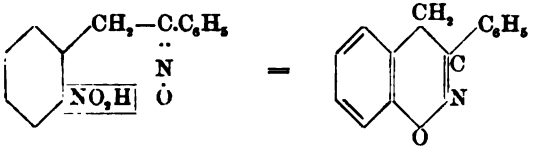
geben mufs. Die Verb. erhält aber auch Formel I, wenn man dem Cyanphenylhydrazin die Formel $CN.C(:NH).NH.NH.C_6H_5$ giebt. Verfasser findet nun, dafs sein Phenylacitriazol, das zweifellos dem Phenylmethyltriazol der Formel II entspricht, nicht mit dem Phenylacitriazol ANDREOCCI's identisch ist. Diese Verb. hat also entsprechend ANDREOCCI's Annahme Formel I, BLADIN's Formeln sind entsprechend zu ändern, und das Cyanphenylhydrazin ist als β-Verb. zu betrachten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2617—21. 13/11. [26/10.] 93.) WAGNER.

Franz Rudolf, *Über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.* Bei dieser Rk. entsteht *Isocyansäureoxydinitrophenylester*, F. 222—223°, $(NO_2)_2(OH).C_6H_2N:CO$, wl. in W., unl. in Chlf., l. in A., Ä., Aceton, Methylalkohol, konz. HCl, sll. in Essigsäure, wl. in Bzl. Mit kalten Alkalien bildet der Ester Salze, mit heifsen Alkalien oder beim Erhitzen mit W. zerfällt er unter Rückbildung von Pikraminsäure, mit Ammoniak entsteht das rote Ammonsalz eines Harnstoffs, welches durch HCl in Salmiak u. *Oxydinitrophenylharnstoff (Uramidodinitrophenol)*, gelbe Nadeln, F. gegen 220°, zerfällt. Da dieser Harnstoff identisch ist mit P. GRIESS' Uramidodinitrophenylsäure, so ist Vf. geneigt, GRIESS' Carboxamidophenole als Isocyanate aufzufassen. Mit Anilin wurde aus dem Isocyansäureester der *Oxydinitrophenylphenylharnstoff*, nicht aber dessen Anilinsalz, gewonnen. Mit Phenylhydrazin bildet der Isocyansäureester den entsprechenden Phenylhydrazinharnstoff, F. 202—203°, und dessen Phenylhydrazinsalz. Durch Kochen mit Äthylalkohol bildet der Isocyansäureester *Oxydinitrophenylcarbaminsäureäthylester (Oxydinitrophenylurethan)*, F. 153°, mit Methylalkohol entsteht der entsprechende Methylester, F. 179°. Nach allen den beschriebenen Rkk. ist das Prod. der Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure

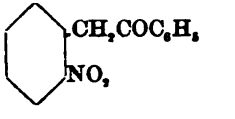
ein Isocyansäureester und kein Analogon zum Carbonyl-o-amidophenol. (J. pr. Chem. **48**. 425—46. 30/10. 93. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Dresden.) FROMM.

Emil Fischer, *Alkylderivate des Benzoins.* Das als Ketose zu betrachtende Benzoin, $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$, wird durch alkoh. HCl leicht alkyliert. Erhalten wurde so Methylbenzoin, $C_{15}H_{14}O_2$, F. 49—50° (c), geht durch HNO_2 in Benzil über, u. Äthylbenzoin, $C_{16}H_{16}O_2$, F. 62° (c), Nadeln aus Lg. Methylbenzoinoxim, $C_{15}H_{15}NO_2$, Nädelchen aus h. W., F. 130—132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2412—15. 13/11. [9/11.] 93. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

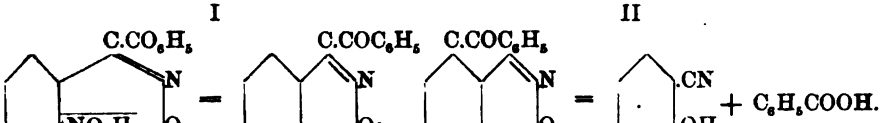
Otto List, *Zur Kenntnis der Indoxazengruppe.* Nachdem die Abspaltung von HNO_2 aus dem o-Nitrophenonoxim durch Behandeln mit KOH-Lsg. unter Bildung eines Fünfringes gelungen war (**93**. I. 204), versuchte Vf. die analoge Rk. bei dem Oxim des *o-Nitrodesoxybenzoïns*, um einen Sechsring zu erhalten:



PICTET hatte bereits durch Nitrieren von Desoxybenzoïn ein Öl erhalten, das nach ihm zum gröfsten Teil aus *o-Nitrodesoxybenzoïn* bestand. Aus diesem Öle erhielt Vf. bei längerem Stehenlassen mit etwas absol. A. in der Winterkälte weifse Krystalle, F. 73—74°, ziemlich ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. Aus Bzl. und Ligroin schieden sich sternförmig gruppierte Nadeln, aus CS_2 grofse, durchsichtige, derbe Krystalle aus. KOH-Lsg. färbt die alkoh. Lsg. prachtvoll blau. Konstituton:



Durch NH_3 u. Zn-Staub wird die Verb. bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ in α-Phenylindol übergeführt. — *o-Nitrodesoxybenzoïnoxim*, aus Nitrodesoxybenzoïn durch Sd. mit alkoh. NH_2OH oder durch Erwärmen mit $NH_2OH.HCl$ und A. im Rohr bei 120° dargestellt. Schwach gelbe Nadeln, F. 118°. NO_2 konnte weder durch NaOH, noch durch Na-Äthylat unter Druck abgespalten werden. — *p-Nitrodesoxybenzoïnoxim*, gelbbraune Nadeln, F. 105°. — *o-Nitrobenzil.* Durch Oxydation von o-Nitrodesoxybenzoïn mit H_2CrO_4 wird nicht o-Nitrobenzoësäure u. Benzoësäure, sondern lediglich o-Nitrobenzil, gelbe Nadeln, F. 98°, gebildet. — *Monoxim des o-Nitrobenzils*, schwach gelbe Nadeln oder quadratische Tafeln, F. 155° (unter Zers.). Mit wss. NaOH-Lsg. gekocht, spaltet sich HNO_2 ab, und es entsteht *Benzoylindoxazen* (I), das sich jedoch sofort unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O in Salicylsäurenitril und Benzoësäure spaltet (II). Wss. Na_2CO_3-Lsg. wirkt bei längerem Sd. ganz



analog der wss. NaOH-Lsg. Die Oximgruppe mufs auf Grund der Spaltungsreaktion dem nitrierten Phenylkern benachbart sein: $C_6H_4(NO_2).C(NOH).CO.C_6H_5$. — *Dioxim des o-Nitrobenzils*, gelblich-weifse Prismen, F. 244° (unter Zers.), swl. in A. Bei der Spaltung mit wss. sd. NaOH-Lsg. wurden Hydroxylamin, Salicylsäure und Benzoësäure erhalten. — *p-Nitrobenzil.* Beim Oxydieren von o-Nitrodesoxybenzoïn mit

H_2CrO_4 neben der o-Verb. erhalten; identisch mit der von J. Haussmann durch Nitrieren von Benzoïn dargestellten Verb. *Ein zweites Monoxim des o-Nitro-benzils*, F. 265° (unter Zers.) erhielt Vf. bei Darst. des Monoxims in stark alkal. Lsg.-NaOH-Lsg. spaltet aus diesem keine HNO_2 ab, und es hat daher die Formel:

$$C_6H_4(NO_2).CO.(NOH).C_6H_5.$$

Monoxim des 1.4'-Dinitroanthrachinons, rosafarbige Prismen, F. 253° (u. Zers.). Eine Abspaltung der NO_2-Gruppe unter gleichzeitiger Ringbildung gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2451—57. 13/11. [3/10.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.) Hefelm.

Wilhelm Wislicenus und **Fritz Reitzenstein**, *Zur Kenntnis des Diketohydrindens*. Hinsichtlich des von W. Wislicenus (**88**. 1113) dargestellten Diketohydrindens, $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>CH_2$, war die Konstitution des beim Erhitzen desselben oder Kochen mit W. entstehenden Kondensationsproduktes aufzuklären:

$$\underset{\text{Diketohydrinden}}{2C_9H_6O_2} = H_2O + \underset{\text{Anhydrobisdiketohydrinden.}}{C_{18}H_{10}O_3}$$

Letzteres, das Anhydrobisdiketohydrinden, liefert prachtvoll gefärbte Metallverbb., löst sich in Natronlauge intensiv rotviolett und besitzt sehr wahrscheinlich die von W. Wislicenus und A. Kötzle (**89**. II. 182) aufgestellte Formel (I), so daſs die Bildung des Körpers nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{zwei Moleküle Diketohydrinden}}{C_6H_4<\overset{CO}{CO}>CH_2 + CO<\overset{C_6H_4}{CH_2}>CO} = \underset{\text{Anhydrobisdiketohydrinden.}}{C_6H_4<\overset{CO}{CO}>C:C<\overset{C_6H_4}{CH_2}>CO} + H_2O$$

Hiermit stimmen überein: Die Kondensation von Benzaldehyd mit Diketohydrinden (s. u.), die Eigenschaften einer schwachen, einbasischen Säure (wie Acetessigester und die β-Diketone), das Verhalten gegen Phenylhydrazin (Analogie mit dem Benzylidenketohydrinden und dem Benzylidenacetessigester) und die weitere Kondensierbarkeit des Anhydrobisdiketohydrindens zu einem in Alkali unl. Produkt (Anwesenheit einer noch reaktionsfähigen CH_2-Gruppe).

I. *Versuche mit Diketohydrinden.* 1. Diketohydrinden und Diazobenzol geben *Triketohydrinden-β-phenylhydrazon*, $C_6H_4<[CO]_2>C:N.NHC_6H_5$ (F. 190°, orangegelbe Prismen aus A., zll. in Ä., A., fast unl. in W.). Letzteres löst sich in konz. Schwefelsäure rot (durch Fe_2Cl_6 nicht verändert, dagegen mit $K_2Cr_2O_7$ tief blau, rasch in intensiv rotviolett übergehend) und giebt die Natriumverb. $C_{15}H_9N_2O_2Na$ (rotgelb).

2. Das von A. Kötzle aus Diketohydrinden und Benzaldehyd dargestellte *Benzylidendiketohydrinden*, $C_6H_4<[CO]_2>C{=}CH.C_6H_5$, zeigt in der Formel mit dem Anhydrobisdiketohydrinden eine gewisse Analogie, was sich auch in dem Verhalten gegen Phenylhydrazin zeigt, indem beide durch Phenylhydrazin gespalten werden. Aus Benzylidendiketohydrinden entstehen hierbei die Phenylhydrazone von Diketohydrinden und Benzaldehyd, nämlich Monophenylhydrazon (**88**. 1158) des Diketohydrindens (nicht isoliert), das Diketohydrindendiphenylhydrazon (**89**. II. 182), $C_{21}H_{18}N_4$ (F. 170,5°, Nädelchen, am Licht fleischrot bis ziegelrot werdend; mit Fe_2Cl_6-Lsg. intensiv blaugrün); das Benzaldehydphenylhydrazon, $C_{13}H_{12}N_2$ (F. 153°, gelbe Prismen, rasch rötlich werdend).

II. *Untersuchungen über Anhydrobisdiketohydrinden.* Die Molekulargewichtsbestimmung (Beckmann'sches Verfahren) führt zur Formel $C_{18}H_{10}O_3$. Als Derivate des Anhydrobisdiketohydrindens wurden dargestellt: 1. *Natriumverb.* $C_{18}H_9O_3Na$ (dunkles, braunrotes Pulver), mittels Natronlauge. — 2. *Calciumverb.* $(C_{18}H_9O_3)_2Ca$ (dunkel blauschwarzer Nd.) aus der Lsg. der Natriumverb. mittels Chlorcalcium. — 3. *Kupferverb.* $(C_{18}H_9O_3)_2Cu$, fast schwarzer Nd. — 4. *Oxim*, $C_{18}H_{10}O_3:NOH$ (färbt

sich bei 210° dunkel, gelbe Nädelchen aus Eg., A., unl. in W.), mittels Hydroxylamin in saurer Lsg., giebt das *Acetylderivat* $C_{20}H_{18}O_4N$ (Z. über 180°, gelbe Blättchen).

Mit überschüssigem Phenylhydrazin erwärmt, spaltet sich das Anhydrobisdiketohydrinden unter Bildung des *Doppelphenylhydrazons des Diketohydrindens*, $C_{21}H_{18}N_4$ (F. 171—172°, Nädelchen aus A., S. A. KÖTZLE, **89**. II. 182).

Bei Anwendung von nur einem Mol. Phenylhydrazin resultiert neben unverändertem Anhydrobisdiketohydrinden das Monophenylhydrazon des Diketohydrindens.

Wasserentziehende Mittel (konz. H_2SO_4 bei gew. Temperatur, oder Essigsäureanhydrid bei 150—160° oder Sättigen der Suspension in A. mit HCl) kondensieren das Anhydrobisdiketohydrinden zu einem roten Körper $(C_{18}H_8O_2)_n$ (F. über 310°, dunkelrote Nädelchen aus h. Bzl.). (LIEBIG's Ann. **277**. 362—74. 6/11. 93. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Wichelhaus, *Über α- und β-Naphtalinindigo.* Die HEUMANN'sche Indigosynthese läfst sich nicht ohne weiteres auf das Naphtalin übertragen, man erhält aber die Naphtalinindigoe durch Schmelzen von 16 Tln. $CH_2Cl.COOH$ u. 24 Tln. Naphtylamin, Zusatz von 50 Tln. KHO bei 180° zur trocken werdenden Masse und Erhitzen bis auf 290°, bis grüne Dämpfe auftreten. Rein erhält man die Verb. $C_{24}H_{14}N_2O_2$ aus Anilin, α-Naphtalinindigo liefert schwarzviolette Nadeln, die β-Verb. bläuliche Krystalle, die Farbenerscheinungen bei der Reduktion, Sublimation etc. zeigen ein Fortschreiten der Farbe nach dem roten Ende des Spektrums vom Benzol- über α-Naphtalin- zum β-Naphtalinindigo. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2547—50. 13/11. [23/10.] 93.) WAGNER.

Felix Nathanson, *Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α-γ-Diketohydrindens.* (Vgl. GABRIEL und NEUMANN, **93**. I. 936.) Die Umlagerungen geschehen durch Behandlung mit Natriummethylat. Aus Benzalphtalid entsteht eine rote Natriumverb., aus welcher Säuren das *β-Phenyl-α-γ-diketohydrinden*, Blätter aus A., F. 145°, frei machen. Das Phenyldiketohydrinden, $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CO}{>}}CH.C_6H_5$, ist unl. in W., wird von konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe gelöst, zeigt das Verhalten einer Säure, welche CO_2 aus Soda austreibt, und ist ein Diketon; sein Monophenylhydrazon schm. bei 170—174°, sein Dioxim bei 193—196°, seine Natriumverb. reagiert mit Halogenalkylen; auf diese Weise wurden erhalten ein Methylderivat, F. 154—155°, ein Äthylderivat, F. 103—105° und Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester, F. 104°. Phenyldiketohydrinden reagiert mit Halogenen, das Bromderivat schm. bei 105°, das Chlorderivat bei 114—116°, diese Halogenderivate geben mit Anilin Anilidophenyldiketohydrinden, F. 210—211°. Salpetrige Säure oxydiert das Phenyldiketohydrinden zu *Bisphenyldiketohydrinden*, F. 208°, $C_6H_4(CO)_2.C.(C_6H_5).C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$. Mit Salpetersäure entsteht aus dem Phenyldiketohydrinden ein Dinitroprodukt, F. 128—131°. — Aus Äthylidenphtalid entsteht das bereits bekannte *β-Methyldiketohydrinden*. — Aus Äthindiphtalid entsteht neben noch nicht untersuchten Prodd. *Bisdiketohydrinden*, $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CO}{>}}CH.CH<\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2576—82. 13/11. [24/10.] 93. Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Minguin, *Derivate des Cyancamphers und des Camphocarbonsäureäthers.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 512—47.; C. **91**. I. 505; **91**. II. 303; **92**. II. 416.) ARENDT.

G. Oddo, *Neue Reihe von Produkten der Camphergruppe. Dicamphochinon.* Durch Einw. von Natrium auf Bromcampher erhält man die Verb. $(C_{10}H_{14}O)_2$, deren Molekulargröfse nach der kryoskopischen Methode bestimmt wurde. Dieses Dicamphochinon krystallisiert aus einem Gemisch von A. und W. in glänzenden, gelben Schüppchen oder aus A. in rektangulären, glänzenden Prismen. Merkwürdig ist, dafs die Substanz zwei Schmelzpunkte zeigt, nämlich bei 128—130° oder bei 148—150°,

ohne daſs zwischen den beiden Varietäten ein Unterschied in der Zus. oder im chemischen Verhalten bestände. Verschiedene Substanzen, die keine chemische Einw. haben, oder physikalische Agenzien rufen den einen oder anderen F. hervor. Der K. der Substanz liegt unter gewöhnlichem Drucke zwischen 320—325°. Mit Phenylhydrazin bildet das Dicamphochinon ein Hydrazon, das indes nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, ein Oxim konnte überhaupt nicht dargestellt werden. Essigsäureanhydrid erzeugt mit dem Dicamphochinon kein Acetylderivat, führt es aber je nachdem in die eine oder die andere der oben erwähnten Modifikationen über. Erhitzt man Dicamphochinon 8—9 Stunden mit überschüssigem Anhydrid auf 150—160°, so erhält man die bei 128—130° schm. Modifikation, erhitzt man aber auf 220—230°, so schm. die Substanz dann bei 148—150°. Bestimmte Bromverbb. liefsen sich aus dem Dicamphochinon nicht darstellen, wahrscheinlich werden 4 Atome aufgenommen werden.

Dicamphoryl, $(C_{10}H_{15}O)_2$, entsteht durch Reduktion des Dicamphochinons mit Zink und Essigsäure, *Dibornyl*, $(C_{10}H_{17}O)_2$, durch Reduktion mit A. und Na. Das Dicamphochinon läfst sich überhaupt sehr leicht reduzieren, wobei aufser den genannten noch andere neue Produkte entstehen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 314—35. 31/10. 93. Palermo.) SACHSSE.

M. Schöpff, *Über Phenonaphtacridon*. Das Phenonaphtacridon schmilzt bei 304—305°, ist in den meisten Lösungsmitteln wl. oder unl., die Lsgg. sind gelb mit grüner Fluoreszenz, in konz. HCl ist es wl., in konz. H_2SO_4 ist es l. mit dunkelroter Farbe, in alkoh. Kali löst es sich mit roter Farbe. Aus den Lösung in Säuren und Alkalien wird es durch Wasser wieder ausgeschieden. Das Phenonacridon, $C_{10}H_6<\overset{NH}{CO}>C_6H_4$, entsteht aus der $\beta_1\beta_2$-Anilidonaphtoësäure durch Wasserabspalt. oder aus Oxynaphtoësäure und Anilin, endlich durch Wasserabspaltung aus dem Oxynaphtoësäureanilid. Als Nebenprodukt tritt bei diesen Darstellungen Phenyl-β-naphtylamin, K. 380—385°, F. 108—109° auf. Eine Acetylverb. konnte ebensowenig wie eine Nitrosoverb. aus dem Phenonaphtacridon erhalten werden. Durch Halogenalkyl und Kaliumalkoholat läfst es sich substituieren; das *n-Äthylphenonaphtacridon* schm. bei 174—175°, das *n-Benzylphenonaphtacridon* bei 188—189°. Auch aus der *Acetanilidonaphtoësäure*, F. 225—227°, läfst sich ein acetyliertes Acridon nicht gewinnen. Durch Behandlung mit PCl_5 geht das Phenonaphtacridon in *ms-Chlorphenonaphtacridin*, F. 165°, $C_{10}H_6<\overset{N}{CCl}>C_6H_4$, über, durch Dest. über Zinkstaub verwandelt es sich in *Phenonaphtacridin*, F. 289°, $C_{10}H_6<\overset{N}{CH}>C_6H_4$, wl. in A., Ä., Bzl. und Lg., l. in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2589—98. 13/11. [26/10.] 93. Berlin. Technol. Univ.-Institut.) FROMM.

Robert Funk, *Über eine Synthese des β-Pipecolins und eine Darstellung von δ-Valerolakton*. (Vgl. **92**. I. 524.) Aus γ-Chlorpropylphenyläther und Isobernsteinsäureester, oder durch Methylierung des γ-Phenoxypropylmalonsäureesters wird der *γ-Phenoxypropyl-i-bernsteinsäureester*, K_{180}. 268—270°, $C_6H_5O.(CH_2)_2.C.(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, gewonnen. Bei der Verseifung dieses Esters bildet sich neben einem neutralen Körper $C_9H_{10}O$, F. 48°, die *γ-Phenoxypropylisobernsteinsäure*, F. 118°, wl. in kaltem W., ll. in heifsem W. und in A., welche beim Erhitzen unter Verlust von CO_2 in *α-Methyl-δ-phenoxyvaleriansäure*, F. 36°, K. 327°, sll. in A. und Lg., $C_6H_5O.(CH_2)_3CH.(CH_3).CO_2H$, zerfällt. Mit Bleirhodanat wird die letztere Säure in ihr Nitril, K. gegen 300°, übergeführt, welches bei der Reduktion mit Na und A. in *β-Methyl-ε-phenoxylamylamin* verwandelt wird. Das Chlorhydrat des Amins schm. bei 88°, das Pikrat bei 106—110°. Die Phenoxylgruppe wird aus diesem Amin durch

rauchende HCl abgespalten und durch Cl ersetzt; hierbei entsteht *β-Methyl-ε-chloramylamin*, $Cl(CH_2)_3.CH.(CH_3).CH_2NH_2$, dessen Pikrat bei 65—66° schm. Beim Erhitzen mit Kalilauge setzt sich das β-Methyl-ε-chloramylamin nach folgender Gleichung um:

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH_2Cl\\CH.(CH_3).CH_2.NH_2\end{matrix} = H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH_2\text{———}\\CH.(CH_3).CH_2\end{matrix}>NH.HCl.$$

Es entsteht eine Base, welche mit β-Pipecolin identisch ist.

δ-Phenoxyvaleriansäure (vgl. **92**. I. 524) wird durch rauchende HCl in *δ-Chlorvaleriansäure*, F. gegen 4°, übergeführt. Der Äthylester der Chlorvaleriansäure sd. bei 205—206°. Durch Erhitzen der δ-Chlorvaleriansäure wird aus derselben HCl abgespalten:

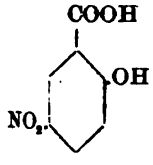
$$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2COOH = HCl + \underset{\dot{O}\text{———————}\dot{C}O,}{H_2C.H_2C.H_2C.H_2C}$$

und es entsteht *δ-Valerolakton*, K. etwa 230°. Bei der Einw. von Baryt und Umsetzung des entstandenen Salzes mit $AgNO_3$ entsteht δ-oxyvaleriansaures Silber. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2568—76. 13/11. [24/10.] 93. Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

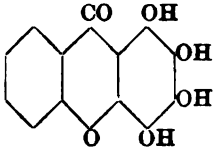
E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Studien über Datiscin und seine Spaltungsprodukte*. Das Datiscin wurde von BRACONNOT (1816) in den Blättern der Pflanze Datisca cannabina entdeckt; die Angaben hierüber wurden jedoch bald wieder vergessen, bis STENHOUSE im Jahre 1856 den Körper von neuem charakterisierte. In Wiederaufnahme des Studiums des Datiscins stellten Vff. dasselbe ähnlich wie STENHOUSE aus den Wurzeln der Datisca cannabina dar. Die Formel des Datiscins ist nicht die von STENHOUSE angegebene $C_{21}H_{22}O_{12}$, sondern bei der bei 130° getrockneten Verb. $C_{21}H_{24}O_{11} + H_2O$ u. bei dem lufttrockenen Körper $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$.

Das *Datiscin* (F. ca. 190°, fast farbl. mit einem Stich ins Gelbe, sll. in A.; zll. in sd. W., Eg.; swl. in Ä.) wird durch Kochen mit verd. Säure (Schwefelsäure) in *Rhamnose*, $C_6H_{14}O_6$ (F. 91°) und *Datiscetin*, $C_{15}H_{12}O_6$ (F. 237°, hellgelbe Nadeln aus h. A.; in konz. Schwefelsäure gelb mit prachtvoll blauer Fluoreszenz l.; sll. in Ä.) gespalten. Aus dem *Bleisalz*, $C_{15}H_{10}PbO_6$ (hochgelbe Fällung mittels alkoh. Bleiacetatlsg.) ergiebt sich die Zweiwertigkeit des Datiscetins, d. h. das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen in demselben. Mit schmelzendem Kali liefert Datiscetin Salicylsäure. Mit Salpetersäure, je nach deren Konzentration, giebt Datiscetin Pikrinsäure, resp. Nitrosalicylsäure (I) (F. 226°).

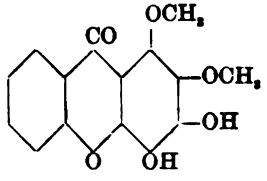
I



II



III



Datiscetin enthält Methoxylgruppen, wie sich aus dem Auftreten von Methyljodid beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) ergiebt. Beim Destillieren über Zinkstaub liefert Datiscetin wahrscheinlich Methylendiphenylenoxyd.

Mit konz. Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht aus Datiscetin ein Körper, $C_{13}H_8O_6$ (F. 260°, gelbe Nädelchen, ll. in A. etc.), welcher vermutlich ein Tetraoxyxanthon der Formel (II) ist.

Für das Datiscetin ergiebt sich aus allem wahrscheinlich die Formel (III), welche mit den Eigenschaften gut im Einklang steht. Über die relative Verteilung der

Hydroxyle und Methoxylgruppen läfst sich nichts Bestimmtes sagen, jedoch spricht der Umstand, dafs Datiscetin ein beizenziehender Farbstoff ist, für die benachbarte Stellung der Hydroxyle. (LIEBIG's Ann. **277**. 261—76. 6/11. [3/9.] 93. Kersal. Manchester.) WACHTER.

Jensch, *Über die Cathartinsäure der Senna.* Ein reines Prod. soll auf folgendem, etwas umständlichem Wege erhalten werden: 2 kg Sennesblätter werden mit h. W. übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, abgepreſst und das Extrakt in vacuo eingedampft. Man mischt nun mit dem gleichen Volum starken A., schüttelt durch und läfst 1 Tag stehen. Der von der Fl. durch Dekantieren befreite Rückstand wird nochmals mit A. behandelt und abgepreſst. Die vereinigten filtrierten Fll. werden mit Pb-Acetat gefällt u. der Nd. ausgewaschen. Der halbtrockene Nd. wird sodann mit viel 90—95%ig. A. angerührt und mit H_2S entbleit. Die von H_2S durch Abblasen mit Luft befreiten Filtrate werden mit Ä. versetzt, solange noch ein gelber Nd. entsteht. Der Ä. wird abgegossen, die M. mit Ä. oder A. abgespült, darauf in wenig 30%ig. A. gel. u. die Lsg. bei nicht über 50° eingedunstet. Das so gereinigte Präparat ist schon genügend rein für medizinische Zwecke, kann aber leicht durch wiederholtes Lösen in A. u. Fällen mit Ä. weiter gereinigt werden. Aus 2 kg Sennesblättern erhielt Vf. 12—15 g Säure von Glykosidnatur. Formel der Säure: $C_{30}H_{36}NO_{15}$. Sie ist l. in h. W. und A. Von der reinen Säure genügen 0,1—0,15 g zur Erzielung laxativer Wirkung, zu welcher man von dem bisherigen Handelsprod. 0,6 g Cathartinsäure benötigte. (Apoth.-Ztg. **8**. 561. Diss. Dorpat.) HEFELMANN.

A. Kossel und **Albert Neumann**, *Über das Thymin, ein Spaltungsprodukt der Nucleïnsäure.* Die Nucleïnsäuren sind Bestandteile junger, entwickelungsfähiger Tier- und Pflanzenzellen. Es scheint nach den Spaltungsprodukten derselben, dafs es vier Nucleïnsäuren giebt. Die aus der Thymusdrüse des Kalbes gewonnene Nucleïnsäure spaltet bei der Einw. von Säuren Adenin ab und wird deshalb als *Adenylsäure* bezeichnet. Beim Kochen der Adenylsäure mit W. entstehen aus der Adenylsäure zwei Säuren, die *Paranucleïnsäure* und die *Thyminsäure*. Beide sind frei von Adenin und bei Ggw. von HCl in W. ll., die erstere Säure, welche wahrscheinlich dem Paranucleïn entspricht, paart sich mit Eiweifs zu einer unl. Verb., die letztere dagegen nicht. Wenn man die Thyminsäure mit H_2SO_4 von 30 Volumprozenten kocht, so wird sie unter Bildung eines krystallisierten Zersetzungsproduktes, des *Thymins*, gespalten; das letztere schm. über 250° und kann sublimiert werden, es ist wl. in k. W., ll. in h. W., l. in A., swl. in Ä. Nach den Analysen wird dem Thymin die Formel $C_5H_6N_2O_2$ zugeschrieben, woraus hervorgeht, dafs der Adenylsäure ein ziemlich hohes Molekulargewicht zukommen mufs. Das Thymin kann aus der Adenylsäure auch durch Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern als ein weifses krystallisiertes Sublimat gewonnen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2753—76. 27/11. [16/11.] 93. Berlin. Chem. Abtl. d. Physiolog. Instituts.) FROMM.

Franz Schranzhofer, *Nachtrag zur Abhandlung: Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure.* Das (**93**. II. 920) von Vf. beschriebene neutrale Barytsalz des Methylbetaïns der Papaverinsäure krystallisiert mit $6H_2O$. (Monatshefte für Chemie **14**. 597.) FROMM.

Martin Freund und **F. Lutze**, *Zur Kenntnis des Hydrastins.* (XII.) Hydrastin und Benzyljodid vereinigen sich zu *Hydrastinbenzyljodid*, F. 177°, welches in sein Chlorid verwandelt u. mit Silberoxyd behandelt in *Hydrastinbenzylhydroxyd*, F. 194°, übergeht. Wird das Jodbenzylat mit KOH mäfsig erhitzt, so verwandelt es sich in *Benzylhydrastin*, F. 135°, dessen Chlorhydrat bei 224°, dessen Bromhydrat bei 228°, dessen Nitrat bei 177° schm., und welches mit starker KOH in *Benzylhydrasteïn*, F. 159°, übergeht. Benzylhydrastin wird von salzsaurem Hydroxylamin in ein

Hydrochlorat verwandelt, aus welchem Soda Benzylhydrastinoximanhydrid, F. 135°, in Freiheit setzt. Aus dem Jodbenzylat und NH_3 entsteht *Benzylhydrastamid*, F. 116°, welches durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien in *Benzylhydrastimid*, F. 140°, übergeführt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2488—90. 13/11. [14/10.] 93. Berlin. Chem. Abtl. d. Pharmakolog. Inst.) FROMM.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Hr. Hesse und das Hydrocoton*. Die Abhandlung enthält eine Polemik gegen die Arbeit von O. HESSE über das Hydrocoton und dessen Derivate (vgl. **93**. II. 686). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2635—38. 13/11. 93. Bologna.) SACHSSE.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Über die Alkaloide der Granatwurzelrinde*. Dritte Mitt. (Vgl. **93**. I. 537.) I. *Pseudopelletierin (Granatonin)*. Statt des Namens *Pseudopelletierin* schlagen Vff. die kürzere Bezeichnung *Granatonin* vor, die auch den Charakter der Verb. als Ketoamin ausdrückt. — II. *Granatolin*. Entsteht besser als durch Na-Amalgam und W., durch Reduktion von Granatonin mit Na und A., $C_9H_{17}NO$, F. 100°, K_{761}. 251°, $C_9H_7NO.HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln, F. 213°, $C_9H_{17}NO.CH_3J$, würfelartige Krystalle, F. 307°, liefert mit KOH wieder Granatolin; $C_9H_{16}NO.C_7H_5O$, Öl; *Granatyljodid*, $C_9H_{16}NJ.HJ$, F. 200° u. Zers. — III. *Granatenin* entsteht aus Granatyljodid durch Abgabe von 2HJ oder aus Granatonin durch Abgabe von $1H_2O$ unter der Wirkung von HJ u. P, $C_9H_{15}N$, K_{751}. 186°, $C_9H_{15}N.HAuCl_4$, F. 220° u. Zers.; $C_9H_{15}N.CH_3J$. Destilliert man dies Jodid mit KOH oder das daraus durch Ag_2O gewonnene Hydrat, so entsteht eine ölige Base, die als *Methylgranatenin* betrachtet wird, sich mit Jodmethyl verbindet und besonders beim Erwärmen der salzsauren Lsg. in Dimethylamin und Granatal zerfällt. *Granatal*, $C_8H_{12}O$, hat K. 200 bis 201° u. liefert das Dibromid, $C_8H_{12}OBr_2$, Nadeln aus PAe., F. 100°. — IV. *Granatanin*. Durch Erhitzen von Granatenin mit HJ und P auf 240° erhält man ein weiteres Reduktionsprodukt, das *Granatanin*, $C_9H_{17}N$, F. 49—50°, K_{762}. 192—193°, riecht coniinartig, $C_9H_{17}N.HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln aus W., F. 229°; gleichzeitig entsteht etwas *Norgranatanin*, $C_8H_{15}N$, dessen Goldsalz bei 225° schm. Blättchen bildet.

Vff. glauben, daſs Granatenin das nächst höhere Homologe des Tropidins ist, und daſs eine ähnliche Beziehung zwischen Granatal und Tropilen (Tetrahydrobenzaldehyd) obwaltet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2738—53. 27/11. [9/11.] 93. Bologna.) WAGNER.

Rudolf von Bucher, *Über das Chitenin*. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Chitenin entsteht das Chlorhydrat einer Base; mit Soda in Freiheit gesetzt, erweist sich diese Base als *Monobenzoylchitenin*, F. 85°, ll. in A., Ä., Bzl., aus A. durch W., aus Bzl. durch Lg. fällbar. Mit Essigsäureanhydrid bildet das Chitenin einen Körper, welcher drei Acetylgruppen enthält. Mit absolutem A. und HCl entsteht das HCl-Salz des Chiteninäthyläthers. Der *Chiteninäthyläther*, F. 198°, geht bei der Einw. von Benzoylchlorid in das oben beschriebene Benzoylchitenin über. Bei der Verseifung mit KOH bilden das Benzoyl-, Acetyl- u. Äthylprodukt Chitenin zurück. Chiteninäthyläther und Jodäthyl bilden ein quaternäres Jodid, F. 210°. Jodwasserstoff addiert das Chitenin nicht, bei energischer Einw. von HJ entweicht Jodmethyl, und es entsteht *Chitenol*, $C_{18}H_{30}N_2O_4 + H_2O$, wl. in W., A., Ä., ll. in Alkalien und Säuren, welches ein gut krystallisierendes Sulfat, Chlorhydrat u. Chloroplatinat bildet. Die Oxydation des Chitenols, welches eine Hydroxylgruppe enthält, liefert in W. l. Oxydationsprodukte, aus denen Vf. zwei Kalksalze darstellte, welche nicht definiert werden konnten. (Monatshefte f. Chemie **24**. 508—611. [22/6.*] 93. Graz. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Martin Freund und **Wladimir Rosenstein**, *Beitrag zur Kenntnis des Cinchonins*. Die Art der Bindung des einen der beiden Stickstoffatome im Cinchonin ist durch den Nachweis eines Chinolinkomplexes in demselben bekannt. Hinsichtlich

des zweiten Stickstoffatomes untersuchen Vff., ob sich dasselbe durch erschöpfende Methylierung aus dem Cinchoninmolekül eliminieren lasse. Hierbei treten alle drei nach einander eingeführten Methylgruppen an das Stickstoffatom des zweiten Komplexes, und das Endprod. der Methylierung zerfällt bei der Behandlung mit Alkali in Trimethylamin und eine nur noch ein Stickstoffatom enthaltende Verb., welche, ein gelbes zähes Öl, schliefslich in halbfester amorpher Form erhalten wurde. Letztere Base ist sll. in Ä., A., Bzl., unl. in W., Lg. und lieferte das *Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{19}NOHCl)_2PtCl_4$ (wird unterhalb 280° dunkelbraun.; gelbes, amorphes Pulver).

Dafs das im zweiten Komplex der Chinaalkaloide enthaltene Stickstoffatom nicht schon mit einer Methylgruppe beladen ist, ergiebt sich aus der Spaltung des Cinchens in Ammoniak und Apocinchen (Königs und Comstock, **88**. 42), womit nach Vff. übereinstimmt, dafs erst nach dreimaliger Addition von Methyl an Cinchonin Abspaltung von Trimethylamin erfolgt. Die Resultate der Alkylierung stimmen mit der Ansicht überein, dafs Cinchonin und die anderen Chinaalkaloide bitertiäre Basen (Claus, **92**. II. 113) sind. Dafs das aus der zweiten Hälfte dieser Basen bei der Oxydation entstehende Cincholoipon die Imidgruppe enthält (Skraup), läfst sich nach Vff. vielleicht dadurch erklären, dafs in dem partiell hydrierten Ringsystem (zweite Hälfte der Chinaalkaloide) unter dem Einfluſs gewisser Agenzien Verschiebung eines Wasserstoffatoms unter Bildung einer Imidogruppe stattfindet.

Verbb.: 1. *Methylcinchonin* (F. 74°, Prismen), aus dem Cinchoninmethyljodid mittels Stangenkali oder Natron unter Druck (2 Atmosphären, 160—165°); 2. *Dimethylcinchonin*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2$ (verhältnismäfsig dünnflüssiges, farbl., durchsichtiges Öl, sll. in Ä., A., Chlf., unl. in CS_2, W., Alkalien), erhalten aus Methylcinchoninmethyljodid durch Behandeln mit Kali, giebt als Derivate: a. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2HCl$ (F. 124—125°, weifse, seideglzde. Schuppen von bitterem, adstringierendem Geschmack, zwl. in k. W., l. in Chlf., CS_2, unl. in Ä., Bzl., Lg., Prismen aus absol. A., $[\alpha]_D = +5{,}37°$); b. *Bromhydrat*, $C_{21}H_{26}N_2O.HBr$ (F. 120°, sintert von 118° an, farbl., trapezoedrische Tafeln aus W.); c. *Jodhydrat*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2HJ$ (F. 74°, durchsichtige, rhomboedrische Krystalle aus absol. A.); d. *Pikrat*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2(C_6H_2N_3O_7)_2$ (F. 160°, glzd., kanariengelbe Nadeln aus Ä.); e. *Zinkdoppelsalz*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2HClZnCl_2$ (F. 220°, glzd., büschelförmige Krystalle aus h. verd. A.); f. *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2HClHgCl_2$ (F. 222°, weifse, rhombenförmige Platten aus h. verd. A.); 3. *Dimethylcinchoninmethyljodid*, $C_{19}H_{20}N_2(CH_3)_2.CH_2J$ (F. 175—177°, gelbliche Nadeln, ll. in h. W., l. in A., wl. in k. W.), aus dem Dimethylcinchonin (äth. Lsg.) und Jodmethylüberschufs, wird durch Kochen mit starker Kalilauge unter Trimethylaminentwicklung (s. o.) zersetzt; 4. *Dimethylcinchoninjodäthylat*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2.C_2H_5J$ (F. 138°, ll. in h. W., A.); 5. *Dimethylcinchoninbenzylchlorid*, $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2C_6H_5CH_2Cl$ (schneeweifse Säulen aus W., ll. in h. W., A.), mittels Benzylchloridüberschufs). (Liebig's Ann. **277**. 277—90. 6/11. [10/9.] 93. Berlin. Chem. Abt. d. pharmakol. Inst.)

Wachter.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der Atropa-Alkaloide.* In den früheren Unterss. der Belladonnawurzel fand Vf. Hyoscyamin, sehr häufig etwas Atropin und hin und wieder Atropamin (**91**. I. 222); Schütte fand in derselben noch sehr kleine Mengen Hyoscin. Nach Merck (1891) sollte nun das Atropamin mit dem Apoatropin (Pesci) identisch sein, obwohl die Angaben über die Eigenschaften der betr. Körper nicht ganz übereinstimmen. Apoatropin soll sich mit Ammoniak intensiv violett färben, krystallisierbar sein und bei der Spaltung Tropin liefern, während das Atropamin mit Ammoniak keine Färbung zeigt, keine Krystalle bildet und bei der Spaltung nach vorheriger Umwandlung in Belladonnin kein Tropin giebt. Da nun nach Merling und Merck das Belladonnin bei der Spaltung Tropin giebt, so stellte Vf. zur Aufklärung der Verhältnisse das Apoatropin dar, und ergab die Unters. dessen Identität mit Atropamin.

Das Apoatropin entsteht: 1. Durch Behandeln von Atropin mit Salpetersäure (D. 1,381) bei gewöhnlicher Temperatur (24 Std.). Geschieht die Einw. bei höherer Temperatur, so entstehen nebenher verunreinigende Nitroprodd.; 2. durch Lösen von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat unter Abkühlung in konz. Schwefelsäure und sofortiges Gießen der Lsg. in k. W.; 3. durch Erwärmen von Atropin, Hyoscyamin oder der Sulfate kurze Zeit mit Essig-, Benzoë- oder Phosphorsäureanhydrid auf 85°.

Das aus dem salzsauren Salz mittels Ammoniak abgeschiedene *Apoatropin* (amorph) bleibt meist amorph, verwandelt sich aber durch Einimpfen eines Apoatropinkrystalles in farbl., blätterige Krystalle. Es ist ll. in verd. Salzsäure, und die Lsg. giebt mit überschüssigem Ammoniak eine weiße milchige Fällung des Alkaloids ohne Farbenreaktion. Umwandlung des Apoatropins in Belladonnin findet statt: 1. Beim längeren Erhitzen über F. (am raschesten bei 120—130°); 2. durch wiederholtes Abdampfen mit mäßig konz. Salzsäure bei ca. 80°; 3. beim längeren Erwärmen mit konz. Salzsäure; 4. beim Auflösen in konz. Schwefelsäure; 5. beim Kochen mit Kalilauge, Natronlauge, Barytwasser; 6 in der alkoh. Lsg. (teilweise).

Salze des *Apoatropins:* 1. *Chlorhydrat* (F. 236—237°, farbl. Blättchen); 2. *Goldsalz* (F. 112°, gelbe Nadeln aus W., blätterige Krystalle aus A.); 3. *Platinsalz* (F. 203—206°, Schüppchen). Alle diese Eigenschaften besitzt auch das Atropamin, und stimmten auch seine durch Impfung erhaltenen Krystalle mit denen des Apoatropins überein.

Außer auf obigen Wegen erhält man das *Belladonnin*, $C_{17}H_{21}NO_2$ (die amorphe Form des Apoatropins) durch Stehenlassen der Lsg. von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen (120—130°, einige Std.) von Hyoscyamin oder Atropin. Hyoscyamin verwandelt sich hierbei successive in Atropin, Apoatropin und Belladonnin.

Salze des *Belladonnins:* 1. *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{21}NO_2)_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$ (F. 229°, amorpher, weißgelber Nd.); 2. *Goldsalz*, $C_{17}H_{21}NO_2.AuCl_4H$ (F. etwas über 120°, gelber, pulvriger Nd.). Bei der Spaltung des Apoatropins mit Basen oder Salzsäure finden drei Prozesse statt: 1. Spaltung des Apoatropins; 2. Umwandlung des Apoatropins in Belladonnin; 3. Spaltung des entstandenen Belladonnins.

Vf. erhielt beim Erhitzen des Apoatropins (1 Tl.) mit rauchender Salzsäure (8 Tle.) auf 85—100° (8 Std., Rohr) als Spaltungsprodd.: 1. *Belladonnin;* 2. *Tropin;* 3. *Bellatropin* (farbl. Prismen aus Chlf.; ll. in Chlf., Ä., Weingeist; l. in W.; Lsgg. stark basisch).

Salze des *Bellatropins:* 1. *Chlorhydrat* (farbl. Nadeln, sll. in W.); 2. *Chloroplatinat*, $(C_9H_{15}NO)_2PtCl_6H_2$ (F. 212°, goldglzd. Nadeln, wl. in k. W., zll. in sd. W.); 3. *Goldsalz*, $C_9H_{15}NOAuCl_4H$ (F. 163°, platte Prismen).

Der nahe Zusammenhang von Apoatropin und Hyoscyamin erklärt das hin und wieder Vorkommen des ersteren in der Belladonnawurzel. Ferner kann wegen der Umwandlungsfähigkeit des Hyoscyamins (s. o.) bei der Fabrikation bisweilen Apoatropin als Nebenprod. und unter Umständen Belladonnin als Hauptprod. auftreten. Beim Übergange von Hyoscyamin in Atropin und Apoatropin bleibt die Tropingruppe intakt, während die letztere bei der weiteren Umwandlung dieser Alkaloide in Belladonnin eine Änderung in ihrer Lagerung erleidet. Diese zeigt sich an den veränderten Eigenschaften der Spaltungsbase.

Die Umwandlung des Atropins in Belladonnin läuft auf eine Umwandlung des Tropinrestes in Bellatropinrest hinaus, und stehen daher Apoatropin und Tropin in demselben Verhältnis zu einander wie Belladonnin und Bellatropin. Diese Umwandlung des Tropinrestes scheint unter Umständen beim Tropin selbst stattzufinden. (Liebig's Ann. **277**. 290—300. 6/11. [25/9.] 93.) Wachter.

O. Hesse, *Notiz über Pereiro-Alkaloide.* In der Pereirorinde hatte Vf. (Liebig's Ann. **133**. 97) drei Alkaloide, nämlich Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, Pereirin,

$C_{19}H_{24}N_2O$, und eine Base (körnige Krystalle aus Ä.; leichter l. in Ä. als Geissospermin; in konz. HNO_3 purpurrot l.) gefunden. Dieses Alkaloid scheint mit dem von FREUND und FAUVET (**93.** II. 57) beschriebenen Geissospermin identisch zu sein. Letzteres, vom Vf. „das neue Alkaloid" genannt, ist von dem früher beschriebenen Geissospermin verschieden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

	Geissospermin.	*Das neue Alkaloid.*
Formel.	$C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$.	$C_{23}H_{28}N_2O_4$.
FF.	Gegen 160°.	189°.
Krystallform.	Kleine, von Domen begrenzte Nadeln.	Rhombische Tafeln oder körnige, flächenreiche Krystalle.
Lsg. in konz. HNO_3.	Purpurrot, verblafst nach wenigen Stunden.	Purpurrot, erst nach wenigen Tagen etwas heller.
Lsg. in eisenoxydhaltiger H_2SO_4.	Schön blau.	Farblos.
Lsg. in molybdänsäurehaltiger Schwefelhaltiger.	Schön blau.	Farblos, beim Erhitzen intensiv purpurrot.
Chlorhydrat.	Unkrystallisierbar, ll. in W.	Sofort schöne Krystalle.
Verhalten der wss. konz. Lsg. des Chlorhydrats gegen Rhodankalium.	Amorphe Fällung ohne spätere Krystallisation.	Milchige Trübung, hierauf weifse, konzentrisch gruppierte Nadeln.
Verhalten gegen verd. Schwefelsäure.	Ll.; neutrales Sulfat in zarten, weifsen Prismen.	Wenig l.; Sulfat körnig, resp. farbl. Krystalle.

Aufser der Verschiedenheit der beiden Alkaloide ergiebt sich, dafs die Qualität der Alkaloide der Pereirorinde ebenso grofsen Schwankungen unterworfen ist, wie die der Alkaloide von vielen anderen Drogen. (LIEBIG's Ann. **277.** 300 — 302. 6/11. [25/9.] 93.) WACHTER.

C. Hesse, *Zur Kenntnis des Hyoscins.* Als Erwiderung auf die Antwort LADENBURG's (**93.** II. 688) bemerkt Vf. u. a. folgendes: Das von MERCK geschickte Hyoscin gab bei der Spalt. nicht die geringste Spur des fraglichen Pseudotropins, $C_8H_{15}NO$, sondern *Oscin*, $C_8H_{13}NO_2$, woraus sich ergiebt, dafs das Hyoscin von LADENBURG nicht ganz richtig untersucht wurde.

Hinsichtlich der E. SCHMIDT'schen Schmelzpunktsangaben, welche als mafsgebend für den Unterschied zwischen Scopolamin u. Hyoscin angesehen werden, ist hervorzuheben, dafs die FF. durch Erhitzen der Substanz im Schwefelsäurebade bestimmt wurden, wobei häufig der Schmelzpunkt zu hoch gefunden wird.

Im ROTH'schen Apparate schmelzen originales Scopolamingoldsalz, welches Vf. von SCHMIDT erhielt, und aus käuflichem Hyoscinhydrobromid gewonnenes Goldsalz bei 198°, resp. 197—198°. Auch zwischen dem Oscin- und Scopolinplatinchlorid besteht kein Unterschied, indem der Schmelzpunkt des Oscinplatinsalzes im ROTH'schen Apparate zu 200—202° vom Vf. gefunden wurde. Dasselbe Salz schmolz im Schwefelbade in Übereinstimmung mit SCHMIDT bei 220—230°.

Dafs das „ältere Pseudotropinplatinchlorid nicht mit dem Oscin- oder Scopolinplatinchlorid übereinstimmt, erklärt sich daraus, dafs dieses Platinsalz von LADENBURG aus Pseudotropin dargestellt wurde, welches aus amorphem Hyoscyamin, das beträchtliche Mengen wirkliches Hyoscyamin enthielt, gewonnen wurde.

Das betr. Platinsalz konnte demnach wesentlich aus Tropinplatinchlorid bestehen.

Es ergiebt sich demnach: 1. Das von LADENBURG entdeckte Hyoscin ist in reiner Form nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt.

2. Das Hyoscin giebt bei der Spaltung bei 60—100° als basisches Produkt nur Oscin, $C_8H_{13}NO_2$.

3. Scopolamin ist nichts anderes als Hyoscin, u. das bei der Spaltung desselben entstehende Scopolin nichts anderes als Oscin.

4. Scopolaminhydrobromid ist kein neues Mydriaticum, wie RÄHLMANN glaubt, sondern das seit 1881 bekannte Hyoscinhydrobromid.

Unberücksichtigt bleibt hier das amorphe Hyoscin, welches amorphe Salze bildet, ein Abfallprodukt ist und auch 1890 von der deutschen Pharmakopöe nicht aufgenommen wurde. (LIEBIG's Ann. **277**. 304—8. 6/11. [25/9. 93.] WACHTER.

O. Hesse, *Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats.* Die Firma C. F. BÖHRINGER und Söhne in Waldhof bei Mannheim bestätigte die Angaben des Vf. (**92**. II. 527) über Cocaïnchlorhydrat und bemerkten, daſs das Salz nach ihrer Meinung keinen F. habe, sondern sich erst zersetze und dann schmelze. Beim Erhitzen auf 160—161° (31 Min.) sinterte das Salz nach 15 Min., blähte sich nach 25 Min. auf und war nach 31 Min. vollständig geschmolzen.

Im BOTH'schen Apparate fand Vf. bei 162—164° fast genau dasselbe und bei noch niedrigeren Tempp. entsprechende Resultate.

Nach Vf. tritt anfänglich vollkommene Spaltung der Substanz ein, während sich letztere nun sofort zersetzt. Da sich nun bei 185—186° Schmelzung und Zersetzung auf die ganze Masse erstreckt und ziemlich scharf eintritt, so ist dieser Punkt, mag nun die Schmelzung vorausgehen oder die Zersetzung, zur Beurteilung der Qualität des Cocaïnchlorhydrats recht gut zu verwerten.

Man erhitzt in diesem Falle rasch auf ca. 175° und läſst die Temp. dann langsam steigen. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei dem Cinchonin u. dem Tropinplatinchlorid. (LIEBIG's Ann. **277**. 308—9. 6/11. [25/9.] 93). WACHTER.

Hugo Schrötter, *Beiträge zur Kenntnis der Albumosen.* Vf. hat aus dem Pepton WITTE eine alkohollösliche, krystallisierbare, aschefreie Albumose dargestellt, welche ein konstant zusammengesetztes Chlorhydrat bildet. 100 g Pepton Witte, wurden mit Methylalkohol ausgekocht, der Rückstand in W. u. wenig H_2SO_4 gelöst, mit 200 g Zinkstaub und portionenweise mit 300 g H_2SO_4 versetzt. Nach einem Tage wird mit Ätzbaryt gefällt, filtriert, in das Filtrat CO_2 eingeleitet, abermals filtriert und eingedampft. Die gelbliche, sehr hygroskopische Masse wird mit warmem Methylalkohol extrahiert, die Lsg. mit A. gefällt. Zur Befreiung von den letzten Anteilen Asche mit absolutem A. und HCl bei 40—60° digeriert, löste sich ein Teil der Albumose, welche aus dieser Lsg. durch Einengen und Fällen mit Ä. als Chlorhydrat mit 10,8% HCl gewonnen wurde. Aus diesem konstant zusammengesetzten Chlorhydrat wurde die aschefreie Albumose gewonnen; dieselbe bildet ein weiſses bis gelbliches Pulver, von krystalliner Struktur u. Mk., ll. in W. und Methylalkohol, wl. in k. A., die wss. Lsg. giebt die Biuretreaktion. Die beschriebene Albumose ist nicht erst durch nascierenden Wasserstoff entstanden, denn auch bei Weglassung des Zinkstaubes gewann Vf. die gleiche Albumose, aber in geringerer Menge. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und NaOH entstehen drei Körper, ein schwefelhaltiger, welcher aus A. krystallisiert, ein schwefelfreier, welcher aus den Mutterlaugen durch Ä. gefällt wird, und ein dritter schwefelfreier, welcher durch Eindunsten der alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen gewonnen wird. Die Molekulargewichtsbestimmung der Albumose nach RAOULT lieferte Zahlen zwischen 587 und 714, während, wenn man ein Atom S im Molekül annimmt, sich über 2000 berechnen. (Monatshefte f. Chemie **14**. 612—23. [13/7.* 93.] Graz. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

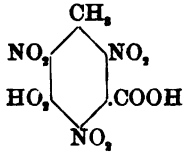
Rudolf Hefelmann, *Über den Aldehyd aus dem terpenfreien Lemongrassöl von Heinrich Hänsel.* Aus 491 g terpenfreiem Lemongrassöl wurden 180 g trockener Aldehyddisulfitverb., perlmutterglänzende Schuppen, erhalten, welche bei der Zers. mit Na_2CO_3 neben braunem Aldehydharz 63 g farblosen Aldehyd lieferten. An der Luft färbt sich der Aldehyd schwach gelbgrün. Er ist in allen Verhältnissen l. in

A., Ä., Chlf. etc. u. läfst sich unter gewöhnl. Luftdruck nicht unzersetzt destillieren. K. 224—230°. F. W. SEMMLER (**90**. II. 282; **91**. I. 266) fand für Geranial, $C_{10}H_{16}O$, K. 224—228°, für Citral 227—228°. Geranial ist nach SEMMLER völlig identisch mit Citral. Nach DODGE enthält Lemongrassöl, ebenso wie Melissenöl und Citronellaöl, Citronellon, $C_{10}H_{18}O$, das sich vom Geranial besonders auch durch seine geringe Rechtsdrehung unterscheidet. Der Aldehyd aus Lemongrassöl war, obwohl er sonst alle physikalischen Eigenschaften des Geranials besafs, nicht optisch inaktiv, sondern zeigte eine Rechtsdrehung von 0,17 absol. Kreisgraden.

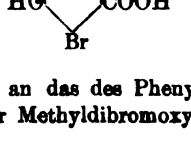
	Geranial	Citral	Aldehyd aus Lemongrassöl	Citronellon
D^{150}.	0,8972	0,899	0,898 68	0,8681
K.	224—228°	227—228°	224—230°	204—209°
Polarisation	±0	±0	+0,17	minimal +

Durch Oxydation des unter vermindertem Druck destillierten Aldehyds aus terpenfreiem Lemongrassöl mittels Silberoxydammoniaks nach SEMMLER wurde ein äufserst voluminöses Ag-Salz von der Zus. des geraniumsaurem Silbers erhalten. — Der Aldehyd ist mithin *Geranial* und wird, durch eine sehr geringe Menge eines rechtsdrehenden Öles verunreinigt, durch $NaHSO_3$ aus dem terpenfreien Lemongrassöl von HEINRICH HÄNSEL abgeschieden. (Sep. vom Vf. Dresden. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

W. v. Miller und **G. Rohde**, *Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes*. WARREN DE LA RUE lieferte 1847 die erste wichtige Arbeit über den Cochenillefarbstoff und beschrieb u. a. auch einen Weg zur Reindarst. der Carminsäure. Durch Oxydation mit HNO_3 erhielt er die Nitrococcussäure, welche LIEBERMANN und VAN DORP als eine Trinitrokresotinsäure erkannten, der nach v. KOSTANECKI u. NIEMENTOWSKI die durch die Synthese bestätigte Formel:



zukommt. HLASIWETZ und GRABOWSKI sahen in der Carminsäure ein Glykosid, das sich in Zucker u. Carminrot spalten lasse, so dafs das tierische Carmin in nahe Beziehung zu den natürlichen Pflanzenfarbstoffen gebracht wurde. Vff. erkannten indes, dafs ein Carminrot nicht existiert, und dafs Carminsäure kein Glykosid ist. Auch WILL und LEYMANN, sowie LIEBERMANN erhielten bei einem Spaltungsverss. keinen Zucker. Durch Schm. der Carminsäure mit KOH gelangten HLASIWETZ u. GRABOWSKI zum Coccinin, das ebenso wie das von LIEBERMANN u. VAN DORP dargestellte Ruficoccin bei der Destillation mit Zn-Staub einen scheinbar der Anthracenreihe angehörigen KW-stoff lieferte, den FÜRTH auch bei der Destillation des Carmins beobachtete. WILL u. LEYMANN gelang es später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3180), durch Einw. von Br auf eine Lsg. von sogen. Carminrot zwei krystall. Bromide zu fassen, aus denen als wichtigstes Abbauprod. eine Methyldibromoxyphtalsäure der Formel:

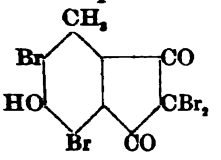


gewonnen wurde.

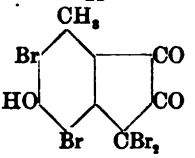
Vff. knüpfen an die Unters. von WILL u. LEYMANN an und untersuchten zunächst das sogen. *α-Bromcarmin*, dem WILL und LEYMANN die Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$ erteilten, während sie das *β-Bromcarmin* als $C_{11}H_5Br_3O_4$ formulierten. *α*-Bromcarmin erinnert in seinem Verhalten, wie Vff. früher zeigten (**92**. II. 325), an das des Phenylhydrindons. Zieht man den Komplex $C_7H_4Br_2O$, der sich in der Methyldibromoxyphtalsäure vorfindet, von der Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$ ab, so

bleibt als Rest $C_2Br_2O_2$, und da sich zwei C-Atome dieses Restes in o-Stellung an dem Benzolkern (von $C_7Br_2H_4O$) befinden, so gelangten Vff. zu folgenden drei Indonformeln:

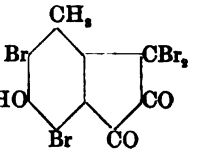
I



II



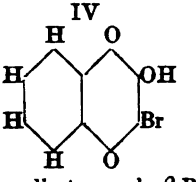
III



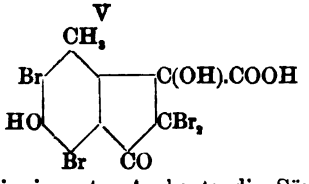
Die Methyldibromoxyphtalsäure erlaubte keine Entscheidung zwischen diesen Formeln, da immer eine Phtalsäure entstehen muſs, wo immer auch die zwei Br des Fünfrings gesessen haben. Vff. griffen daher zu der von ZINCKE angegebenen Sprengung von Indonderivaten, bei der neben einer Phtalsäure ein gebromtes Methanderivat entsteht. Durch Sprengung von α-Bromcarmin mit Na_2CO_3-Lsg. erhielten sie Methyldibromoxyphtalsäure und Bromoform, so daſs die Konstitution I für das α-Bromcarmin sicher gestellt wurde. Dabei entstand in reichlicher Menge ein purpurroter Farbstoff der ähnlich, wie der von WISLICENUS u. KÖTZLE aus Diketohydrinden erhaltene Farbstoff durch Verkettung von zwei Indonmolekülen zu stande kommt.

Das β-Bromcarmin von WILL und LEYMANN wurde durch Erwärmen mit überschüssigem Br in essigsaurer Lsg. unter CO_2-Abspaltung in das α-Bromcarmin übergeführt. Durch Einleiten von HCl in die alkoh. β-Bromcarminlsg. wurde die Verb. esterifiziert, was gegen die Annahme einer Indoncarbonsäure sprach. Da nach ZINCKE Indenderivate auch Abbauprodd. von Naphtochinonderivaten sein können, u. β-Bromcarmin groſse Ähnlichkeit mit dem Bromoxynaphtochinon (IV) zeigt, so lieſs sich β-Bromcarmin auch als ein α-Naphtochinonderivat auffassen. Mit Br in verdünnter

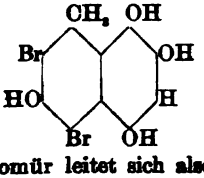
IV



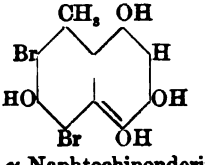
V



Na_2CO_3-Lsg. oxydiert, ergab β-Bromcarmin in guter Ausbeute die Säure V, welche bei weiterer Oxydation mit Br und H_2CrO_4 in essigsaurer Lsg., oder endlich mit Br in essigsaurer Lsg. quantitativ in α-Bromcarmin übergeht. Da jedoch auch eine Indoncarbonsäure in α-Bromür übergehen konnte, so suchten Vff. das β-Bromür in ein Hydrochinon überzuführen, und zwar mittels Reduktion durch Zn-Staub in alk. Lsg. Das Reduktionsprod. selbst war nicht zu fassen, wohl aber sprach die Acetylverb. für eine der beiden Formeln:

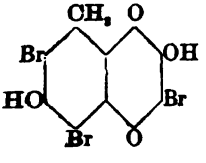


oder

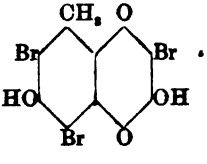


Das β-Bromür leitet sich also sicher von einem α-Naphtochinonderivat ab:

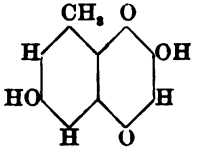
von:



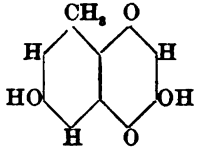
oder von:



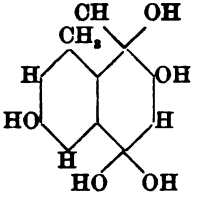
Die Carminsäure erweist sich hiernach als ein Derivat des Methyldioxy-α-naphtochinons der Formel:



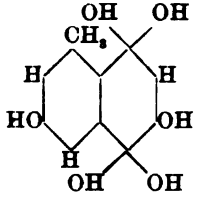
bezw.:



Nimmt man in dieser Verb. 2 Mol. Hydratwasser sehr fest gebunden an, so erhält man die Konstitutionsformel der Carminsäure:



bezw.:

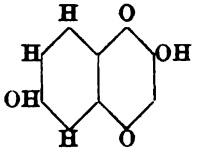


Die Elementaranalyse der amorphen Carminsäure ergiebt noch etwa 0,8—0,9% C zu wenig für diese Formel; der chem. Charakter der Carminsäure spricht jedoch in allen Stücken für diese Formel. Die Farbstoffnatur ist bedingt durch die Nachbarschaft von OH und einem Chinon-O, der saure Charakter durch ihre Eigenschaft als Oxynaphtochinon, die Wasserlöslichkeit durch die Häufung der OH-Gruppen u. der tiefe Farbenton gegenüber dem Oxynaphtochinon durch die CH_3-Gruppe.

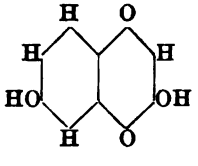
Durch Bromierung von Ruficoccin in 50%iger Essigsäure erteilten Vff. α-Bromcarmin. Der KW-stoff aus Ruficoccin ist daher kein Anthracenderivat, sondern ein Naphtalinderivat, etwa ein Dimethyl-i-dinaphtyl. Analog sprach WEGSCHEIDER den von BISCHOFF durch Einw. von CH_3Cl auf Naphtalin bei Ggw. von $AlCl_3$ gewonnenen KW-stoff, den BISCHOFF für identisch mit dem KW-stoff aus Ruficoccin hält, als i-Dinaphtylen.

Bei einer Synthese der Carminsäure wären Dioxynaphtochinone der Formel (I und II) darzustellen; ersteres aus 2,6-Dioxynaphtalin, indem man dieses in das Chinon (III) und dieses durch Bromieren, nachfolgendes Sd. mit KOH-Lsg., Reduktion etc. in das gewünschte Dioxy-α-naphtochinon überführte. Auch von der unbekannten Verb. (IV) aus wäre nach Analogie der Darst. von Naphtalinsäure nach GRÄBE und LUDWIG, bezw. MERZ Carminsäure zu gewinnen.

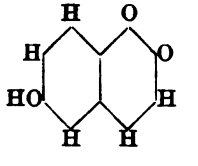
I



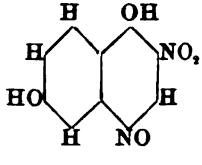
II



III



IV



1. Identität von Carminsäure und Carminrot. Die Elementaranalyse ergab die völlige Identität beider Verbb. Bei der versuchten Spaltung der Carminsäure war niemals eine Änderung der Zus. der Carminsäure zu bemerken. 20 g gereinigter Carminsäure wurden mit 200 g 10%ig. H_2SO_4 3 Stunden lang gekocht, die Lsg. verd. u. das zugesetzte W. wieder abdestilliert. Das Destillat enthielt wenig Ameisensäure. Nach Entfernung von H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$ wurde der Farbstoff mit Pb-Acetat gefällt und die Carminsäure aus dem Pb-Nd. durch H_2SO_4 frei gemacht. Das Filtrat vom Pb-Nd. wurde konzentriert; es reduzierte in der Wärme FEHLING'sche

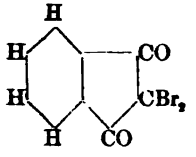
Lsg. stark und gab mit Phenylhydrazin bei 50° nach 24 Stunden eine geringe Menge kryst. Nadeln, die ein Osazon oder das Hydrazon eines aldehydischen oder ketonartigen Spaltungsprod. von zers. Anteilen des Carmins darstellen können. Jedenfalls liegt nur eine Verunreinigung, aber kein Spaltungsprod. eines Glykosids vor.

2. Prüfung der Cochenille auf Tyrosin und Leucin (von **Hermann Schunck**). Nach dem Verf. von WARREN DE LA RUE wurden aus 7 kg Kochenille ca. 100 g Tyrosin, also etwa 1,4% isoliert und durch die Cu-Verb.: $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$, swl. in h. W., mit dem Harntyrosinkupfer identifiziert. Leucin konnte nicht abgeschieden werden.

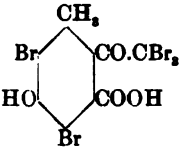
3. Darst. von α- und β-Bromcarmin. Geschah nach WILL u. LEYMANN, jedoch in 5%iger Lsg. des sogen. Carminrots, da sich α-Bromür dann reiner abscheidet. *α-Bromür*, F. 248—249°. *β-Bromür*, F. 238° (unter Zers.) (232° WILL und LEYMANN). Ausbeute beim α-Bromür 30%, beim β-Bromür 8—10%.

4. Spaltung des α-Bromcarmins durch Sodalösung. Bereits beschrieben. Bromoform entweicht. und in der Hauptsache entsteht ein *purpurner Farbstoff.* daneben Methyldibromoxyphtalsäureanhydrid, das WILL u. LEYMANN auf anderem Wege erhielten. — Ein gleicher Spaltungsversuch wurde mit ZINCKE's Diketon, V, dem Analogon des α-Bromcarmins, angestellt. Es entstanden Phtalsäure u. Bromoform, wenngleich die Hauptreaktion in anderer Richtung verlief. Als Zwischenprod. trat beim α-Bromcarmin eine Verb. der wahrscheinlichen Konstitution VI auf.

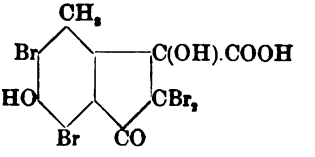
V



VI



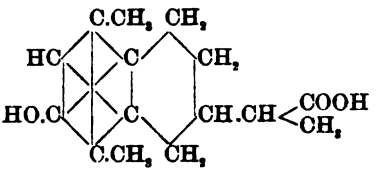
VII



5. Überführung von β-Bromcarmin in α-Bromcarmin. Die direkte Überführung gelingt durch Bromierung in essigs. Lsg., will man die Oxysäure, eine *Indocarbonsäure*, VII, fassen, so übergießt man 1 Mol. β-Bromcarmin mit 1 Mol. wss. Na_2CO_3, verdünnt auf das 100-fache und läßt die theoretische Menge Br-Wasser unter Kühlen zufließen. Danach säuert man an, filtriert rasch von unverändertem β-Bromcarmin ab und läßt das Filtrat kryst. Es entstehen weiße Nädelchen einer wasserhaltigen Form der Oxysäure (3 Mol. W.), F. 106° (unter Wasserabspaltung). Durch Ausäthern des Filtrats erhält man eine *höher schm. Oxysäure* (F. bis 138°); daraus erhält man kleine Blättchen, F. 145°, die Krystalläther enthalten. Getrocknet bei 100° schm. diese OXYsäure bei 213—216°. Durch Br in Essigsäure wird die Oxysäure in α-Bromcarmin übergeführt.

6. Reduktion des β-Bromcarmins in alkal. Lsg. mit Zn-Staub. Das entstehende *Hydrochinon* war nicht analysenrein. Die *Acetylverb.*, weiße Krystalle, schm. bei 206°. Zeigt Naphtohydrochinonnatur. In NaOH-Lsg. der Luft ausgesetzt, scheidet das Hydrochinon ein rötliches, krystall. Na-Salz ab, das auf Zusatz von HCl gelbe Nadeln, F. 263—265°, liefert, welche in ihren Eigenschaften dem β-Bromcarmin ähnlich sind und wahrscheinlich das *Chinon des β-Bromcarmins* darstellen. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ und Alkali erhielten Vff. nicht den von WILL und LEYMANN angedeuteten, dem Carmin ähnlichen Farbstoff beim Stehen der äther. Lsg. des Reduktionsprod. Die alkal. Lsg. dieses Farbstoffes ist dunkelrotgelb, entsprechend der durch Luft-O wieder oxydierten Lsg. des mit Zn-Staub in alk. Fl. erhaltenen Hydrochinonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2647—72. 13/11. [2/11.] 93. München. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Americo Andreocci, *Methylderivate der santonigen Säure.* Die *desmotroposantonige Säure* hat nach ihrer Entstehung und nach ihrer glatten Spaltung in Wasserstoff, Dimethylnaphtol u. Propionsäure (vgl. **93**. II. 214) die nebenstehende Konstitutionsformel und kann daher auch *Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure* genannt werden. Vf. hat von dieser Säure die folgenden drei Derivate dargestellt: I. *Desmotroposantonigsäure Methyläther*, II. *methyldesmotroposantonige Säure* und III. *Methyldesmotroposantonigsäure Methyläther:*



$$\text{I}\quad C_{14}H_{18}{<}\begin{matrix}OH\\COO.CH_3\end{matrix} \qquad \text{II}\quad C_{14}H_{18}{<}\begin{matrix}O.CH_3\\COOH\end{matrix} \qquad \text{III}\quad C_{14}H_{18}{<}\begin{matrix}O.CH_3\\COO.CH_3\end{matrix}$$

Die Verb. I l. sich in der Kälte in Alkalihydraten u. giebt die entsprechenden Metallverbb. $C_{14}H_8.OM.COO.CH_3$. Aus den Lsgg. derselben kann man mit CO_2 den Äther unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die alkal. Lsg., oder läfst man sie bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so entsteht mit CO_2 kein Nd. mehr, sondern es ist Verseifung eingetreten, und mit einer starken Säure fällt desmotroposantonige Säure. Die Verb. II ist eine wahre Säure und l. sich leicht in der Kälte in Alkalicarbonaten, wobei Salze von dem Typus $C_{14}H_{18}.OCH_3.COOM$ entstehen, die ihr Methyl auch durch längeres Kochen mit Alkalihydraten nicht verlieren. Die Verb. III endlich ist unl. sowohl in k. als in h. wss. Alkalilsgg., wird aber in alkoh. Lsgg. verseift, wodurch nur das der Carboxylgruppe angehörende Methyl austritt, so dafs das Salz $C_{14}H_{18}.OCH_3.COOM$ entsteht.

Die Verb. I krystallisiert in Nadeln, die warzenförmig gruppiert sind, oder in kleinen Tafeln. F. 95—96°. Die Verb. II ist eine farblose, etwas dickliche Fl. wie Glycerin. Mit einer Kältemischung aus Schnee und Salz abgekühlt, wird dieselbe zu einer festen, glasartigen M. Die Verb. III ist krystallinisch und schmilzt bei 97 bis 98°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 200—202. [1/10.* 93.].) SACHSSE.

Wachs Rudolph, *Vergleichende Untersuchung des Quercitrins u. der ihm ähnlichen Verbindungen.* Zur vergleichenden Unters. wurden herangezogen: Quercitrin der Quercitronrinde, gelbfärbende Körper aus den Blütenknospen von Sophora japonica, solche aus dem Kraute der Viola tricolor var. vulg., ferner solche der entwickelten Blätter von Aesculus hippocastanum, der Thuja occident. u. der Blütenknospen von Caparis spinosa. Die Mehrzahl der verglichenen Farbstoffe läfst sich in 2 Gruppen teilen: es entsprechen einander einerseits das Quercitrin u. Kastanien-Quercitrin und andererseits das Sophorin, Viola-Quercitrin u. Kapern-Quercitrin. Das Thujin steht zwischen beiden Gruppen; sein Spaltungsprodukt jedoch, das Thujetin, unterscheidet sich durch seine Rkk. mit NaOH, HCl, NH_3 etc. wesentlich von den Quercetinen. Für *Quercitrin* ergab sich die Formel: $C_{21}H_{20}O_{11}$, für das *Kastanien-Quercitrin*: $C_{21}H_{22}O_{12}$, d. h. Quercitrin und 1 Mol. W. Die zweite Quercitringruppe hat die Formel: $C_{27}H_{30}O_{16}$. Die bei beiden Gruppen erhaltenen Spaltungsprodukte bei der Hydrolyse sind mit dem Quercetin identisch oder diesem isomer u. entsprechen der Formel: $C_{15}H_{10}O_7$; nur das Kapern-Quercetin hat die Formel: $C_{15}H_{12}O_7$, wenn kein Beobachtungsfehler vorliegt. Der Spaltungsprozefs folgt nachstehenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{20}O_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Sophorin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Sophoretin.}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Die bei der Hydrolyse erhaltenen Isodulcite aus Quercitrin von Quercus tinct. und Viola tricolor sind kurz säulenförmig ausgebildet und gehören dem klinorhombischen System an, die Krystalle des Sophorinzuckers, rosettenförmig angeordnete Tafeln, sind rhombisch. Bei Viola tricolor, Sophora, Caparis spinosa und Thuja tritt Isodulcit von gärungsfähiger Glykose begleitet auf. Wichtig ist endlich, daſs bei der Hydrolyse der verschiedenen Quercitrinkörper ungleiche Mengen Zucker auftreten:

	Zucker als Isodulcit berechnet	Quercetine
Quercitrin	38,99%	68,65%
Sophorin	57,16 „	49,54 „ (Sophoretin)
Viola-Quercitrin	55,78 „	51,86 „
Kastanien-Quercitrin . .	36,83 „	65,65 „
Kapern-Quercitrin . . .	56,73 „	49,61 „
Thujin	38,16 „	62,25 „ (Thujetin).

(Pharm. Post **26**. 529—30. Referent: E. WILBOUSCHEWICZ; Diss. Dorpat.) HEFELM.

Physiologische Chemie.

Petersen und **Hessenland**, *Betrachtungen über die Natur und die Bekämpfung des Duwock.* (Equisetum.) Vff. besprechen das Vorkommen, die Verbreitungsweise, u. die botanischen Eigenschaften der Equisetumarten (Eq. limos., palustre u. arvense), von denen das Equis. palustre die gefährlichste Pflanze ist. Die chem. Unters. des Duwock (Eq. palustre) von zwei verschiedenen Böden ergab:

	in Prozenten der lufttrockenen Pflanze	in Prozenten der Trockenmasse
Wasser	18,2	—
N-haltige Stoffe . .	10,9	13,3
Davon Eiweiſs . . .	10,6	13,0
Fett	1,7	2,1
Rohfaser	17,2	21,0
N-freie Extraktivstoffe	19,0	23,2
Asche	33,0	40,4.

Die Asche besteht aus:

SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5	Cl
72,4% davon 47,8% lösl.	1,9%	5,3	1,3	8,7	4,1	2,6	2,7	1,1.

Das Equis. arvense enthält bedeutend weniger Asche bei 12,12% Trockenmasse. Von Vff. untersuchtes Equis. arvense von Oldenburger Boden ergab 29,2% Asche. Der Genuſs des Duwock seitens des Rindviehes hat eine sofortige Abnahme der Milchergiebigkeit zufolge; die Milch ist schlecht schmeckend, zuweilen rötlich aussehend. Der Ernährungszustand der Tiere geht zurück, dieselben verfallen leicht kachektischen Krankheiten, lähmungsartiger Schwäche im Hinterteil, Zehrfieber etc., zuweilen verursacht auch Equis. haltiges Futter anhaltendes Purgieren, Blutharnen, Ausfallen der Zähne u. dgl. Man macht den hohen Kieselsäure-, bezw. Aschengehalt überhaupt, für die schädliche Wirkung des Duwock verantwortlich. Schlieſslich besprechen die Vff. die Vernichtung des Duwock durch mechanische und chemische Mittel. (Milch-Ztg. **23**. 641—42. 658—59. 671—72.) PROSKAUER.

W. Pfeffer, *Die Ursachen der Entleerung der Reservestoffe aus Samen.* Nach BROWN und MORRIS wird bei der Keimung der Gräser aus dem als Absorptionsorgane wirkenden Embryofortsatze, dem Schildchen, Diastase ausgeschieden und dadurch die Lsg. der Stärke im Endosperm geregelt. Nach Verss., die auf Vfs.

Veranlassung von HANSTEEN ausgeführt worden sind, findet aber die Auflösung der Stärke im Endosperm auch selbständig und ohne Mitwirkung der vom Schildchen ausgeschiedenen Diastase statt. Um dies zu beweisen, wurde dem vom Embryo abgetrennten Endosperm des Mais oder der Gerste an Stelle des Schildchens ein kleiner Gipscylinder angegossen, der mit seinem anderen Ende dann entweder in einer relativ sehr grofsen oder sehr kleinen Wassermenge stand. Das Ganze wurde sterilisiert, so dafs auch in dem dampfgesättigten Raume weder Bakterien, noch Schimmelpilze auftraten. Durch den Gipscylinder hindurch erfolgte nun in ganz normaler Weise die Stärkeentleerung in Form von Zucker, sobald viel W. zugegen war. Schon nach 10—13 Tagen hatten die dem Gipsschildchen näheren Zellagern des Endosperms die gesamte, die fernsten Zelllagen aber den gröfsten Teil der Stärke verloren, und die noch vorhandenen Körner waren in üblicher Weise angefressen. In dem W. fand sich verhältnismäfsig ansehnlicher Gehalt an Zucker ein. Bei nur sehr geringer Wassermenge kam es dagegen zu keiner Entleerung des Endosperms und höchstens in den dem Gipssäulchen nächsten Zellen machte sich eine gewisse Korrosion an einzelnen Stärkekörnchen bemerklich. Es geht daraus hervor, dafs mit der Ansammlung einer gewissen Zuckermenge in dem W. der fernere Umsatz von Stärke in Glykose gehemmt wird.

Wenn sonach für die Entleerung des Endosperms die Sekretion von Diastase durch das Schildchen des Embryos nicht nötig ist, so zeigen doch anderweite Verss., dafs die Fähigkeit zu solcher Sekretion vorhanden ist. Bringt man nämlich an Stelle des Endosperms einen ähnlich geformten Gufs aus viel Stärke und wenig Gips, so schreitet von dem Schildchen aus die Korrosion der Stärkekörner sehr energisch weiter, und die Keimpflanze gewinnt durch ihre sekretorische Thätigkeit die in dem toten Endospermersatz gebildete Glykose. Fraglich bleibt nur, ob diese Diastaseausscheidung aus dem Schildchen auch bei normaler Entwicklung der Keimpflanze mitwirkt, oder ob der Mangel des Stärkeumsatzes, resp. das Fehlen des Zuckerzuflusses von dem Endospermersatz erst den Reizanstofs abgiebt, der die Ausscheidung von Diastase veranlafst.

Die Ansicht HABERLANDT's, dafs die Kleberschicht Diastase absondere, wird auch von PFEFFER verworfen, denn die Stärkeentleerung aus dem isolierten u. dem Gipscylinder aufgesetzten Endosperm fand auch statt, wenn die Kleberschicht zuvor abgelöst war. (Ber. d. math.-phys. Klasse der kgl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig [3/7.* 93.]; Naturw. Rundsch. **8**. 591—92. 18/11. 93.) SACHSSE.

A. Wieler, *Das Bluten der Pflanzen.* Mit dem Ausdrucke Bluten bezeichnet Vf. nicht nur den Saftaustritt aus Wundstellen, sondern die einseitige Wasserausscheidung aus der Zelle überhaupt, so dafs auch die Tropfenausscheidung der Blätter u. Pilze u. ferner die Sekretion der Digestionsdrüsen dazu mit gehört. Das Bluten ist nach dem Vf. eine Fähigkeit bestimmter Zellen. Es kommt voraussichtlich dadurch zu stande, dafs auf entgegengesetzten Seiten des Protoplasten ungleiches osmotisches Leitungsvermögen herrscht. Mit dieser Ursache können sich in gewissen Fällen einseitige Exosmose osmotischer Substanzen und teilweise Imbibition der Zellwand mit solchen als mitwirkende Ursachen verbinden. Jedenfalls ist das Plasma dabei beteiligt, da das Bluten die Ggw. von Sauerstoff verlangt. (Beiträge zur Biologie der Pflanzen, herausgegeben von FERD. COHNN, Bd. 6. Heft 1; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 758—63. Nov. 1893.) SACHSSE.

A. Tschirch, *Bildung von Harzen und ätherischen Ölen im Pflanzenkörper.* Als Prodd. der Verseifung der Harze fand Vf. aromatische Säuren u. Alkohole (Umbelliferon), andererseits eine eigentümliche Gruppe von Alkoholen, die er *Harzalkohole* oder *Resinole* nennt. Von diesen sind bis jetzt bekannt *Benzoresinol*, $C_{16}H_{26}O_2$, *Resinotannol*, $C_{18}H_{20}O_4$, *Siaresinotannol*, $C_{12}H_{14}O_3$, *Peruresinotannol*, $C_{18}H_{20}O_5$,

Storesinol, $C_{12}H_{18}O$, *Galbaresinotannol*, $C_6H_{10}O$. Im Harze der Sumatrabenzoë bildet der Resinotannol-Zimmtsäureester, im Harze der Siambenzoë der Siaresinotannol-Benzoësäureester den Hauptbestandteil. Daneben finden sich in der Sumatrabenzoë der Zimmtsäureester des Benzoresinols, in Siambenzoë der Benzoësäureester des Benzoresinols. Das Storaxharz enthält neben freiem Storesinol den Zimmtsäureester dieses A., im Storax des Handels ist der Ester infolge der Behandlung der Rinde mit sd. W. gröfstenteils gespalten. Das Perubalsamharz besteht hauptsächlich aus dem Zimmtsäureester des Peruresinotannols und das Tolubalsamharz aus dem Zimmtsäureester des Toluresinotannols. Im Galbanumharze liegt der Umbelliferonäther des Galbaresinotannols vor. Alle Alkohole mit der Endung tannol geben Gerbstoffreaktion.

Diese Harzalkohole geben mit aromatischen Säuren (bez. mit anderen Alkoholen) harzartige Ester (bez. Äther), die sich in ihrem Verhalten mit den in den Harzen vorkommenden identisch erweisen. Diese Harze sind mit dem Gruppennamen *Resine* belegt worden, z. B. *Benzoresin*, *Toluresin*, *Peruresin*, *Galbaresin*, *Storesin*.

Wegen der nahen Beziehungen zwischen Harzen und äther. Ölen lag es nahe, auch diese auf Ester zu untersuchen. Bei der Darst. derselben mittels Wasserdampfes findet aber wohl stets eine Verseifung statt, so dafs man in den Ölen die Alkohole und im übergehenden W. die flüchtigen Säuren zu erwarten hat. Die Erfahrung bestätigt dies, da die Zahl der in äther. Ölen nachgewiesenen Alkohole bereits sehr grofs ist, und im Destillate Essigsäure, Ameisensäure, Baldriansäure etc. leicht nachweisbar sind. Schon früher sind in den Pflanzen, bezw. Ölen und Harzen Ester als solche gefunden worden, z. B. Salicylsäuremethylester etc. Die Hauptbestandteile sowohl vieler Harze wie vieler äther. Öle sind Ester oder Äther von Harzalkoholen (Resinolen), bezw. Ölalkoholen (Oleolen).

Die Bildung von Harz und äther. Öl erfolgt nach dem Vf. in einer bestimmten, meist als Schleimmembran entwickelten Membranpartie der Sekretbehälter. Vf. nimmt keine direkte Umwandlung der Kohlehydrate, des Schleimes oder der Cellulose in Ester der Resinole u. Oleole an, sondern betrachtet das Phloroglucin als Zwischenglied. (Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. **25**. Heft 3; Pharm. Centr.-H. **34**. 637 bis 638. 2/11. 93.) Sachsse.

E. Haselhoff, *Der Ersatz des Kalkes durch Strontian bei der Pflanzenernährung.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Das Strontium wirkt nicht schädlich auf die Pflanzenentwicklung, es wird von der Pflanze aufgenommen u. scheint bei der Ernährung die Stelle des Kalkes zu vertreten. Diese Substitution des Kalkes durch Strontian bei der Pflanzenernährung scheint aber erst dann einzutreten, wenn der Vorrat an Kalk und anderen Nährstoffen nicht mehr zum Aufbau der Pflanze ausreicht. (Landw. Jahrb. **22**. 851—61. 10/11. 93.) Sachsse.

J. Lewinsky, *Nachweis des Asparagins und sein Verhalten im Organismus.* Bei quantitativen Bestimmungen der Säureamide, also auch des Asparagins, nach dem Verfahren von E. Schulze empfiehlt es sich, zur Zers., durch welche beim Asparagin die Hälfte N als NH_3, die andere Hälfte als Asparaginsäure abgespalten wird, statt der verd. Schwefel- oder Salzsäure eine konzentriertere, am besten eine 20 volumprozentige HCl oder H_2SO_4 zu benutzen. Nach Enteiweifsung von Blut oder Organen können Asparagin oder Asparaginsäure sehr gut durch Cu-Acetat gefällt werden, und zwar liefert der Cu-Nd. 60—80% des überhaupt vorhandenen Säureamids, resp. Amidosäure. Aus diesem Cu-Nd. kann der prozentige Gehalt an Asparagin-, bezw. asparaginsaurem Kupfer aus dem Cu- und N-Gehalte berechnet und durch den beim Kochen mit Säuren abspaltbaren N kontrolliert werden. Der Nachweis der Säureamide nach der Schulze'schen Methode in Organen ist wegen des wechselnden Gehaltes derselben an Extraktiv-N unmöglich. Nach Verfütterung von Asparagin zu 4—6 g per Körperkilo an Hunde war weder in der Leber, noch in der

Milz Asparagin nachzuweisen, auch nicht im Carotidenblute. Doch zeigte dieses einen bis zur fünften Stunde steigenden Gehalt an Extraktiv-N; nach Verlauf der fünften Stunde ist, wofern gleichzeitig Asparagin und Fleisch gefüttert worden ist, der Gehalt des Blutes an Extraktiv-N bereits wieder erheblich niedriger. Schon nach 6 Stunden nach dem Eingeben von Asparagin sind fast $^2/_3$ davon in Form von Harnstoff zur Ausscheidung gelangt. Das Resorptionsmaximum scheint in die vierte und sechste Stunde nach der Einverleibung zu fallen. (Diss. Berlin 1893; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 709—18. 28/10.) SACHSSE.

E. Haselhoff, *Die schädliche Wirkung von nickelhaltigem Wasser auf die Pflanzen.* Zu den industriellen Abwässern, welche den Landwirten Anlafs zu Klagen geben, gehören auch die Nickelwalzwerke. Vf. wurde dadurch veranlafst, Versuche über die Wirkung von Nickel anzustellen. Hiernach genügten bereits 2,5 mg Nickeloxydul, um die Weiterentwicklung der Pflanze zu hemmen, ja selbst um Pflanzen zum Absterben zu bringen. Man mufs aus diesen Verss. auf die aufserordentliche Giftigkeit der Nickelsalze für die Pflanze schliefsen. (Landw. Jahrb. **22**. 862 bis 867. 10/11. 93.) SACHSSE.

R. v. Jaksch, *Über die Zusammensetzung des Blutes gesunder und kranker Menschen.* Akute Erkrankungen führen im allgemeinen zu einer geringen Verminderung des Eiweifses im zirkulierenden Blute, der Wassergehalt des Blutes ist unbeträchtlich erhöht. Bei dem Typhus jedoch findet man stets eine bedeutende Vermehrung des W., in schweren Fällen eine starke Verminderung des Eiweifsgehaltes im Blute, bisweilen auch bei der Sepsis. Der Eiweifsgehalt des Serums — achtmal unter 19 Fällen, die untersucht wurden — zeigte fast immer normale, ja bisweilen übernormale Werte.

Beim Gesunden ist das Verhältnis des Eiweifses des Gesamtblutes zu dem des Serums durchschnittlich 2,55:1; der Wassergehalt bewegt sich zwischen 76,35—77,91%, im Mittel 77,33%, die Menge der Trockensubstanz zwischen 19,50—22,26%.

Alle Formen von Anämie (Leukämie, Chlorose und sekundäre Formen) bieten die ganz gleichen Verhältnisse dar, welche darin bestehen, dafs der Eiweifsgehalt des Gesamtblutes abnimmt, desgleichen die Trockensubstanz, während der Wassergehalt wesentlich zunimmt, so dafs gegenüber dem normalen Verhältnisse des Eiweifses zum W. statt 0,29 : 1 in extremen Fällen hochgradiger Anämie die Verhältniszahl 0,09 : 1 resultiert; irgend eine, jedoch einer bestimmten Erkrankung zukommende spezifische Veränderung des wichtigsten Bestandteiles des Blutes, des Eiweifses, wurde nicht konstatiert. Die Veränderungen des Blutes, die wir bei Anämie finden, sind wesentlich charakterisiert durch Hydrämie und Hypalbuminämie. Sehr bemerkenswert ist es, dafs gegenüber den grofsen Schwankungen des Eiweifsgehaltes im Gesamblute diejenigen im Eiweifsgehalte des Serums auch hier relativ gering sind. Es scheint demnach eine Eigenschaft auch des erkranten Blutes zu sein, dafs der Wert für den Eiweifsgehalt des Serums sich in viel geringerem Mafse ändert, als der des Gesamteiweifses. Bei Diabetes ist der Gehalt an Trockensubstanz stark vermehrt. Als Anämie im weitesten Sinne bezeichnet Vf. auf Grund seiner Ergebnisse alle jene Prozesse, bei welchen der Eiweifsgehalt des Blutes ab-, der Wassergehalt zunimmt. (Z. klin. Med. **23**. 187—224. [März 1893.] Prag.) PROSKAUER.

D. Rywosch, *Die Galle des Meerschweinchens.* Die Galle des Meerschweinchens soll nach SCHIFF die PETTENKOFER'sche Rk. nicht geben. Diese Behauptung ist indes irrig. Zieht man diese Galle mit absolutem A. aus, und dampft man den Auszug nach dem Filtrieren ein, so erhält man damit die PETTENKOFER'sche Rk. Auch in der frischen Galle kommt die Rk. zu stande, wenn auch schwerer, als bei der Ochsen- und Hundegalle. Dies beruht einfach darauf, dafs die Gallensäuren des Meerschweinchens sehr schwer löslich sind, u. es zu ihrer Lsg. eines verhältnismäfsig

grofsen Zusatzes von H_2SO_4 bedarf. Bei diesem reichlichen Zusatze von H_2SO_4 bräunen sich aber die anderen organischen Substanzen der Galle, teilweise auch der zugesetzte Zucker, was die Rk. nicht unwesentlich stört. Bei einiger Übung gelingt es aber leicht, die Rk. zu erhalten, wenn man weniger Zucker u. etwas mehr H_2SO_4 als bei der Ochsengalle nimmt. Die Glykocholsäure ist bekanntlich gegen die PETTENKOFER'sche Rk. weniger empfindlich, als die Taurocholsäure. Auch dies beruht auf der schwereren Löslichkeit der Glykocholsäure. Die Galle des Meerschweinchens scheint eine der Hyoglykocholsäure des Schweines ähnliche Säure zu besitzen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 461—62. 4/11. 93. Wien. Lab. d. allg. Polyklinik.) SACHSSE.

Sigmund Fränkel, *Darstellung und Bestimmung des Glykogens mittels Trichloressigsäure.* Vf. verteidigt seine Methode der Glykogendarstellung (**92**. II. 84) gegen die von WEIDENBAUM (**93**. II. 163) gemachten Einwände. Zur Erklärung der sich so widersprechenden Resultate weist Vf. auf die Möglichkeit hin, dafs WEIDENBAUM mit einem schlechten Handelspräparate von Trichloressigsäure gearbeitet haben könne. (PLÜGER's Arch. **55**. 378—79. 28/10. 93. Wien.) SACHSSE.

Joseph Weidenbaum, *S. Fränkel's quantitative Analyse des Glykogens.* Zur Beantwortung des Einwurfs von FRÄNKEL (s. vorst. Ref.) hat Vf. die von ihm angewandte Trichloressigsäure mit dem von FRÄNKEL angewandten und von diesem selbst ihm übersandten Präparate verglichen. Dabei stellte sich heraus, dafs WEIDENBAUM mit einem reinen Präparate, umgekehrt FRÄNKEL mit einem unreinen Präparate gearbeitet habe. FRÄNKEL irrt also sicher in der Annahme, dafs man mit chemisch reiner Trichloressigsäure seine quantitative Glykogenbestimmung ausführen könne. Dagegen wäre es immer noch möglich, dafs die verunreinigte Substanz, mit der FRÄNKEL gearbeitet hat, und die er für chemisch reine Trichloressigsäure hielt, die von ihm gerühmten Eigenschaften besäfse. Vf. hat sich in der That davon überzeugt, dafs die FRÄNKEL'sche sogenannte Trichloressigsäure sich gegen Fleischbrei anders als die reine Trichloressigsäure verhält. Denn der aus Fleischbrei mit der FRÄNKEL'schen Lsg. gewonnene Auszug ist nicht so schmierig, leichter filtrierbar und giebt eher ein klares Filtrat. Gleichwohl hat die genaue quantitative Analyse dem Vf. gezeigt, dafs auch die FRÄNKEL'sche Trichloressigsäure zur Bestimmung des Glykogens in den Muskeln nicht verwandt werden kann. (PFLÜGER's Arch. **55**. 380—91. 28/10. 93. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

Wl. Gulewitsch, *Gewinnung des Glykogens aus der Leber.* Bei der Verarbeitung von Wasserauszügen von Lebern auf Glykogen traf Vf. auch auf den Übelstand, auf den schon KÜLZ und PFLÜGER aufmerksam gemacht haben, nämlich auf die Bildung einer starken milchigen Trübung, nachdem in der Fl., bei dem vorsichtigen Zusatz des BRÜCKE'schen Reagens, ein gut und schnell sich absetzender flockiger Eiweifsniederschlag entstanden ist. Die Trübung entsteht vorzüglich in den Auszügen, die durch längeres Kochen der Leber mit W. erhalten werden, folglich relativ seltener in den ersten Auszügen; ist sie aber einmal erschienen so gelingt es weder durch weiteres Zufügen der Salzsäure oder des BRÜCKE'schen Reagens, noch durch Neutralisation u. nachheriges Ansäuern, sie zu beseitigen. Vf. hat sich überzeugt, dafs durch die Bildung der Trübung die Darst. von Glykogen in reinem Zustande gar nicht beeinträchtigt wird. Durch vorsichtiges abwechselndes Zufügen des BRÜCKE'schen Reagens und der HCl erhält man einen flockigen Nd., den man abfiltriert, sobald man bemerkt, dafs weiterer Zusatz der Reagenzien keinen flockigen Nd. mehr giebt, sondern schon den Anfang der Trübung. Den Nd. wäscht man zuerst mit dem mit W. verd. BRÜCKE'schen Reagens, dann mit W. aus. Zum Filtrate fügt man noch etwas vom BRÜCKE'schen Reagens u. HCl, wobei kein flockiger Nd. mehr entstehen darf, und dann, ohne auf die gebildete Trübung zu achten, fällt man das

Glykogen mit dem doppelten Volum 95%igen A. Nachdem der Nd. sich gut abgesetzt hat, dekantiert man die Fl. zum gröfsten Teile, filtriert den Rest ab und verfährt dann wie gewöhnlich. Das getrocknete Glykogen wird in W. zu einer opalisierenden Fl. gelöst u. stehen gelassen, bis das fein verteilte Eiweifs sich als graues Pulver abgesetzt hat. Man filtriert ab. Die erhaltene Glykogenlsg. giebt nach Zusatz des doppelten Volums 95%igen A. einen ganz weifsen, von N-haltigen Stoffen freien Glykogenniederschlag mit geringem Gehalt an Mineralstoffen. (PFLÜGER's Arch. **55**. 392—93. 28/10. 93. Moskau. Med.-Chem. Lab.) SACHSSE.

E. Pflüger, *Die Analyse des Glykogens nach Gulewitsch.* Vf. kritisiert das Verf. von GULEWITSCH (s. vorst. Ref.) und zeigt, dafs dasselbe nicht blofs umständlicher, sonder auch weniger genau als das seinige ist, ja unter Umständen ganz versagt. Vf. macht aufserdem einige vorläufige Mitteilungen über den besten Weg zur Beseitigung des trübenden Körpers, worüber in kurzer Zeit näheres mitgeteilt werden soll. (PFLÜGER's Arch. **55**. 394—401. 28/10. 93. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

P. Argutinsky, *Die elementare Zusammensetzung des Ochsenfleisches. Methode der Muskeluntersuchung.* Es handelt sich um die Ermittelung des Gehaltes der Fleischsubstanz an N, C, H u. O und um die Bestimmung der Fleischasche, wobei man selbstverständlich mit unverändertem Fleische zu arbeiten hat. Dabei mit frischem Fleische zu arbeiten, ist unthunlich wegen des Fettgehaltes, weil es unmöglich ist, das Fleisch ohne empfindliche Verluste zu zerkleinern, und endlich, weil die genaue Bestimmung des H-Gehaltes durch die Elementaranalyse des frischen Fleisches und nachträgliche Feststellung seines Gehaltes an W. ebenfalls kaum zu erreichen wäre. Auch dem Trocknen des Fleisches mufs ein Zerkleinern desselben vorausgehen, wobei das Auspressen des Fleischsaftes, der sich der zerkleinerten M. ungleichmäfsig beimengen würde, zu vermeiden ist. Am besten eignet sich dazu das sorgfältige Zerkleinern des Fleisches mit einem scharfen Hackmesser auf einem glatten, harten Holzbrette. Das Trocknen der zerkleinerten M. läfst sich weder bei Zimmertemperatur, noch bei höherer Temperatur den Anforderungen entsprechend ausführen. Vf. hat daher das Trocknen im Vakuum ausgeführt, wozu er einen sehr geeigneten im Originale näher beschriebenen Apparat angewandt hat. Nach dem Trocknen läfst sich dann das Fleisch, wenn auch erst nur grob pulvern. Das Entfetten des Fleisches wurde im SOXHLET-Apparate vorgenommen und erfordert lange Zeit, wobei man die Operation durch feine Pulverung des mit der Entfernung des Fettes immer leichter pulverisierbar werdenden Fleisches zu unterstützen hat. Das entfettete Fleisch wird dann im Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffin (zur Absorption des Ä.) einen Tag stehen gelassen, bis der Geruch nach Ä. verschwunden ist. Das Fleischpulver ist äufserst hygroskopisch und mufs daher über Schwefelsäure im Vakuum bis zum konstanten Gewichte nachgetrocknet werden.

Zur Aschebestimmung wurde das Fleisch erst ganz schwach erhitzt, doch so, dafs die organische Substanz ganz verkohlt war, dann wurden die löslichen Salze mit sd. W. ausgezogen und nach dem Verdampfen des W. gewogen. Die zurückbleibende Kohle wurde dann bei schwacher Rotglut weifs gebrannt.

Die Glykogenbestimmung geschah nach der BRÜCKE-KÜLZ'schen Methode.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach KJELDAHL. Hierbei bildete der Umstand eine Schwierigkeit, dafs das feingepulverte Fleisch sich mit der Schwefelsäure nicht benetzte. Es schwamm auf derselben und zers. sich beim Erhitzen durch trockne Destillation, wodurch N-Verlust bewirkt wurde. Zur Beseitigung dieses Übelstandes genügte es, das in dem Oxydationskolben befindliche Fleischpulver vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit 2—3 ccm destilliertem W. zu benetzen, wonach die Schwefelsäure dann das nasse Fleischpulver leicht und vollständig durchdringt.

Zur Unters. wurde von fünf verschiedenen Ochsen je ein gröfseres Stück aus

psoas major (Filet) entnommen, darauf eins von den vorderen Halsmuskeln und zuletzt einem fünften Tiere absichtlich ein recht sehniges Fleischstück aus der Rückenmuskulatur herausgeschnitten. Die folgende Tabelle giebt unter I die Mittelwerte des Vfs. und zwar für die aschehaltige und für aschefreie Substanz, unter II zum Vergleiche die Zahlen von STOHMANN und LANGBEIN und unter III die Zahlen von RUBNER.

	I		II		III	
C	49,59	52,33	49,25	52,02	50,46	53,40
N	15,31	16,15	15,49	16,36	15,40	16,30
H	6,91	7,30	6,91	7,30	7,60	8,04
Asche	5,24	—	5,32	—	5.50	—
O + S	22,95	24,22	23,03	24,32	20,97	22,19
	100,00	100,00	100,00	100,00	99,93	99,93
C:N	3,242		3,18		3,28	

(PFLÜGER's Arch. **55**. 345—65. 28/10. 93. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

C. Th. Mörner, *Eine im Hühnereiweifs vorkommende Mukoidsubstanz.* Die von SALKOWSKI (**93**. II. 532) und früher von NEUMEISTER dargestellte und zu den Eiweifskörpern gerechnete Substanz ist eigentlich eine Mucinsubstanz oder genauer eine Mukoidsubstanz. Unabhängig von dem Verf. bei der Darst. stellte sich nämlich heraus, dafs sie 1. einen N-Gehalt von nur 12,5% besitzt, und 2. beim Kochen mit verd. Mineralsäure eine reduzierende Substanz in reichlicher Menge ergiebt. Für Präparate von verschiedener Bereitung ergaben sich folgende N- und S-Werte auf aschefreie Substanz berechnet:

N	12,53	12,78	12,74	12,73	12,66	12,48
	2,18	2,20	2,19	—	—	2,25.

Die S-Menge überstieg also wesentlich den von SALKOWSKI gefundenen Wert von 1,72%. Für das frische Hühnereiweifs betrug der Gehalt an *Ovomukoid* in verschiedenen Tln. resp. 1,45, 1,53, 1,39 u. 1,45, wonach die Relation zwischen dem Ovomukoid und der organischen Trockensubstanz sie wie $^1/_8$ herausstellt. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 706—6. 28/10.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Eine im Hühnereiweifs vorkommende Mukoidsubstanz.* Vf. erkennt an, dafs die von ihm beschriebene Substanz (vgl. das vorige Ref.) identisch ist mit einer bereits von NEUMEISTER aufgefundenen und von diesem als Pseudopepton bezeichneten Substanz. NEUMEISTER kommt daher die Priorität zu. Wenn dessen Substanz in W. unl., die des Vfs. in W. ll. ist, so beruht dies vielleicht auf einer Koagulation durch Alkohol, die bei NEUMEISTER stattgefunden hat. Was die Differenz im S-Gehalte anlangt, so erklärt sie sich wohl dadurch, dafs Vfs. Angabe sich auf die ungereinigte aschehaltige Substanz bezieht, MÖRNER's Zahl dagegen auf die gereinigte, aschefreie Substanz. Nach MÖRNER bildet die Substanz etwa ein Achtel des organischen Trockenrückstandes, nach Vfs. Schätzung etwa ein Zehntel des trocknen Hühnereiweifses. Im übrigen hält es Vf. nach den Mitteilungen von MÖRNER für unzweifelhaft, dafs der fragliche Körper in die Reihe der Mucinsubstanzen gehört. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 706—8. 28/10.) SACHSSE.

Henry Silbermann, *Über die Konstitution der Seide.* Die rohe Seidenfaser besteht aus der eigentlichen Seidensubstanz, dem Fibroin und dem die Faser umgebenden Seidenleim oder Sericin. Um die Konstitution des Fibroins aufzuklären, wurde dasselbe durch SCHÜTZENBERGER mit Barythydrat unter Druck erhitzt; dabei

entstehen Ammoniak, Bariumsalz der Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure und ein Rückstand der Zus. $x(C_nH_{2n}N_2O_4)$. Dieser Rückstand enthält 9,5—10% Tyrosin, und nach Entfernung desselben ist seine Zus. $C_{59}H_{180}N_{20}O_{40}$. Nach Entfernung des Tyrosins lassen sich aus dem Rückstande Glykokoll, Alanin, Amidobuttersäure und eine Amidosäure, $C_4H_7NO_2$, gewinnen. Nach den Resultaten der Zerlegung kommt dem Fibroin die empirische Formel $C_{142}H_{214}N_{48}O_{50}$ zu mit dem Molekulargewicht 1970. (? Die Formel ergiebt 1695. Referent.) Die Mengen der Zersetzungsprodukte ergeben folgende Zersetzungsgleichung:

$$\underset{\text{Fibroin}}{C_{142}H_{214}N_{48}O_{50}} + 48H_2O = \underset{\text{Oxals.}}{C_2H_2O_4} + 2H_2CO_3 + \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2} + 6NH_3 +$$

$$\underset{\text{Tyrosin}}{2C_9H_{11}NO_3} + \underset{\text{Glykokoll}}{14C_2H_5NO_2} + \underset{\text{Alanin}}{14C_3H_7NO_2} + \underset{\text{Amidobutters.}}{4C_4H_9NO_2} + \underset{\text{Amidos.}}{8C_4H_7NO_2}.$$

Der Vf. stellt eine Konstitutionsformel der Seide auf, wonach dieselbe aus drei Hauptgruppen besteht; zwei leiten sich vom Harnstoff, eine vom Tetramid ab; die aus letzterem entstehende Weinsäure findet sich nicht unter den Spaltungsprodukten, da sie sofort durch Barythydrat in Oxalsäure und Essigsäure übergeführt wird. Die Wasserstoffe der Amidogruppen sind durch Ketten ersetzt, in welchen Gruppen CO. CH_2NH, COC_2H_4NH und COC_3H_6NH an einander gereiht sind. Aufserdem kommen in diesen Ketten auch zwei Benzolringe in Form der Gruppe $CH_2.C_6H_4OH$ vor. Die drei Hauptgruppen im Molekül sind mit einander nicht verknüpft, was ausdrücken soll, dafs das Fibroin kein einheitlicher Körper ist. Ihrem allgemeinen Charakter nach ist also die Seide eine Amidosäure, und dies tritt in ihrem Verhalten gegen Farbstoffe hervor, indem sowohl die basischen Rosaniline, als die sauren Azofarben durch Seide fixiert werden. (Chem.-Ztg. **17**. 1693—95. 18/11. 93.) BODLÄNDER.

J. Grundzach, *Über die Asche des normalen Kotes. Beitrag zur Physiologie des Darmtractus.* Ein normaler Kot verlor beim Trocknen 76,6% an Gewicht, entsprechend 23,4% Trockensubstanz; letztere enthält 12,46% Asche. Die tägliche Aschenmenge, die mit dem Kot ausgeschieden wird, beträgt 4,5 g. 100 Teile Asche enthalten: Chlor 0,344%, K_2O 12%, Na_2O 3,82%, CaO 29,25%, MgO 7,57%, Fe_2O_3 2,44%, P_2O_5 13,76%, SO_3 0,65%, SiO_2 0,052%, Sand 4,46%. Von den Kotanalysen Anderer unterscheiden sich diejenigen des Vfs. hauptsächlich dadurch, dafs jene gröfsere Mengen P_2O_5 und SO_3 fanden, wie dieser. Eine beträchtliche Menge der Alkalien ist im Kot mit organischen Säuren u. CO_2 verbunden, was für stark saure Fermentation (Kohlehydrate, Fett, Eiweifs), anderenteils für beträchtliche Sekretion des Darmsaftes im Dickdarm spricht. Die enorme Sekretion der Alkalien der Dickdarmschleimhaut erklärt die rapide Entwicklung der Fäulnisbakterien, die aber im Dünndarm fehlen. (Z. klin. Med. **23**. 70—79. Warschau. Chem.-Physiol. Lab. Bern.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Ausscheidung von eingeatmetem Chloroform durch den Harn.* Zum Nachweise des Chlfs. läfst Vf. durch die betreffende Fl. einen Wasserstoffstrom hindurchgehen, der das Chlf. mit fortreifst. Zündet man dann das Gas an, so geht das Chlor des Chlfs. in HCl über. Hängt man in die Flamme ein engmaschiges Netz von Messingdraht, so nimmt die Flamme eine schöne blauweifse Färbung an. Saugt man die Verbrennungsprodukte der Flamme unter diesen Umständen durch ammoniakalisches W., so nimmt dieses je nach der Menge des Chlfs. eine mehr oder weniger blaue Farbe an und trübt sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat. Nach dieser Methode hat nun Vf. den Harn verschiedener Kranker nach Chloroformnarkose untersucht, aber nur in wenig Fällen Andeutungen von Chlf. erhalten. Man mufs daraus schliefsen, dafs nicht in allen Fällen nach Chloroformnarkose Chlf. im Harne auftritt, und das dies von den eingeatmeten Mengen und von der Zeit, die seit der Narkose verflossen, sowie von anderen Umständen abhängt.

Der Harn zeigt nach Chloroformnarkose, unabhängig davon, ob sich Spuren von Chlf. darin nachweisen lassen oder nicht, ein Reduktionsvermögen gegen alkal. Cu-Lsg., das sich nicht auf Glykose beziehen läfst. Manchmal findet sich in dem Harne auch organisch gebundenes Chlor, das indes nicht, wie von anderer Seite vermutet worden ist, in Form von Trichlormethyl- oder Trichloräthylglykuronsäure vorhanden zu sein scheint. (L'Orosi **16**. 299—304. Sept. 1893.) SACHSSE.

R. H. Chittenden und **George L. Amerman**, *Künstliche und natürliche Verdauung.* CHITTENDEN hat kürzlich nachgewiesen, dafs bei künstlichen Verdauungsversuchen die Peptonbildung ein allmählicher Prozefs ist, indem bei Umwandlung in wahre Peptone die verschiedenen Vorstufen der Albumosen und Propeptone passiert werden müssen, und dafs am Schlusse selbst sehr ausgedehnter Verdauungsversuche noch ein sehr beträchtlicher Teil von verdautem Eiweifs in Form der Albumose existiert. SHERIDAN LEA hatte nun kürzlich als Hauptursache des so verschiedenen Ablaufs der natürlichen und künstlichen Magenverdauung die Anhäufung der Verdauungsprodukte bezeichnet, u. Vff. suchen nun ihrerseits festzustellen, inwieweit die Wirkung künstlicher Pepsinsalzsäurelsg. abhängig ist von einer Verhinderung der Anhäufung ihrer Verdauungsprodukte, u. ob unter solchen Umständen eine vollständige Peptonisierung zu stande kommt. Die dabei erhaltenen Resultate wurden verglichen mit denen, die sich beim lebenden Menschen nach reiner Eiweifsdiät ergeben. Die Verss. ergaben bezüglich der Peptonbildung keinen erheblichen Einfluſs der durch Diffusion ermöglichten und auch wirklich erreichten teilweisen Entfernung der Verdauungsprodukte, welche ca. 6,8% bei neunstündiger Dialyse betrug, so dafs Vff. den Satz aufstellen: Eine vollständige Peptonisierung sei keine Eigenschaft weder der künstlichen, noch der natürlichen Magenverdauung. Während die Albumosenbildung sehr rasch erfolgt, ist die Erzeugung wahren Peptons ein langsamer Prozefs, wobei die Entfernung der Verdauungsprodukte beim lebenden Menschen von geringem, aber doch vielleicht einigem Einfluſs ist.

Im Mageninhalte eines Gesunden, dem ein fein verteiltes Gemenge von koaguliertem Eiweifs mit W. in den Magen eingeführt wird, läfst sich nach einer Stunde Verdauungszeit noch deutliche Biuretreaktion und also wahres Pepton nachweisen. Nach $^3/_4$ Stunden nach der Einführung fein koagulierten Hühnereiweifses sind nur ein Siebentel davon als Pepton und Albumose im Mageninhalte vorhanden, wovon auf Albumose 62%, auf Peptone 37% kommen. Bei einem anderen Vers. fanden sich 76% Albumosen und 23% Pepton. Albumosen und Pepton sind im stande durch tierische Membranen zu diffundieren, Temperatursteigerung wirkt dabei begünstigend, die Diffusionsgröfse bei 8° und bei 38° verhält sich wie 1 : 3. Am raschesten diffundieren Peptone, Deuteroalbumosen etwas langsamer als Protoalbumosen, eine Mischung beider Körper diffundiert rascher als Protoalbumose allein. Schliefslich wurden noch die gleichen Verss. mit Leimsubstanzen (Gelatosen) unternommen, und zwar für Verdauung mit Magensaft und Pankreassaft. Hiernach besitzen diese Substanzen eine etwas geringere u. endosmotische Kraft als die entsprechenden Albumosen, u. ihre Diffusionsfähigkeit ist nicht in dem Mafse wie bei den Albumosen vom Temperaturgrade abhängig. (The Journal of Physiology. Juni; Centr.-Bl. f. Physiol. 7. 482—84. 4/11. 93.) SACHSSE.

Penzoldt, *Beiträge zur Lehre von der menschlichen Magenverdauung unter normalen und abnormen Verhältnissen.* Es handelt sich hier um Selbstversuche, welche der Vf. von einer Anzahl seiner Schüler anstellen liefs. Vom Geflügel ist das Federvieh mit weifsem Fleisch (Taube, Huhn) leichter verdaulich, als das mit dunklem Fleisch. Das Fleisch der sogen. Grasgänse, ohne Haut und Fett, kann als mittelverdaulich gelten. Gekochtes Geflügel ist leichter verdaulich als gebratenes. — Für Rindfleisch haben dem Vf. übereinstimmende Verss. ergeben, dafs die Verdauungszeit von

$^1/_2$ Pfund Beefsteak für gesunde junge Männer $4^1/_2$—5 Stdn. beträgt. Rohes, gehacktes Beefsteak braucht durchschnittlich 1—$1^1/_2$ Stdn. weniger; leicht verdaulich ist geschabte Rindfleischwurst. — Von Schweinefleisch konnten in allen Fällen nicht mehr als 170 g genossen werden; es mufs zu den mittelschwer- bis schwerverdaulichen Speisen gerechnet werden. Kalbfleisch nähert sich dem Rindfleisch. Am leichtesten verdaulich ist gekochtes Gehirn und gut zerkleinerte Thymusdrüse. — Von Fischspeisen sind die Seefische, Hecht, Karpfen und vor allem Austern leicht verdaulich; Lachs und die Fischkonserven — auch stark gesalzener Kaviar — sind schwer verdaulich.

Brot, einerlei welche Sorte, nimmt in der Verdaulichkeitsskala der pflanzlichen Nahrungsmittel eine Mittelrolle ein; es braucht durchschnittlich $3^1/_2$ Stdn. Weifsbrot braucht nur $2^1/_2$ Stdn. Zwischen altbackenem und frischem Brote, Krume u. Rinde liefsen sich keine Unterschiede nachweisen. Doch scheint es zweckmäfsig, ein Getränk nicht mit, sondern erst nach dem Backwerk zu nehmen.

Unter den Gemüsen sind die stärkereichen zum Teil nur in kleinen Mengen zu nehmen, wie Tapioka; Reis kann nicht zu den leicht verdaulichen Stoffen gezählt werden. Hülsenfrüchte sind in Form durchseihter Breie am leichtesten verdaulich. Kartoffeln verlassen den Magen ziemlich schnell, am schnellsten die gekochten Salzkartoffeln. Unter den grünen Gemüsen ist der Blumenkohl das leichtverdaulichste, ihm folgen Spargel, Kohlrabi, Möhren. Am schwersten sind grüne Schnittbohnen.

Weiche Eier sind verdaulicher als rohe; harte Eier sind schwer verträglich. Die Aufenthaltsdauer für weiche Eier beträgt $1^3/_4$ Stunden, für rohe $2^1/_4$ Stunden, für harte 3 Stunden.

Die Getränke wurden, um ihre Aufenthaltsdauer besser feststellen zu können, mit Kongorot gefärbt. 200 ccm Getränke bleiben durchschnittlich $1^1/_2$ Stunden im Magen; kohlensaure Getränke brauchen am wenigsten, stark alkoholhaltige am meisten Zeit. Gekochte Milch hält sich nicht länger im Magen auf, als die anderen Fll.; ebenso verhalten sich die diätetischen Fleischpräparate, wenn sie annähernd denselben Gehalt an festen Bestandteilen haben, wie die Milch. Diese Verss. zeigen übrigens, dafs die resorbierende Thätigkeit der Magenschleimhaut durchaus nicht so beträchtlich ist, wie man gewöhnlich anzunehmen geneigt war; die neueren Verss. von MERING (**93.** II. 659) bestätigen dies. Wenn man das Verhältnis der Nahrungsmenge zur Aufenthaltsdauer im Magen prüft, so zeigt sich, dafs vom Lendenbraten die sechsfache Quantität der Anfangsdosis nur dreifache Zeit, vom Bisquit die vierfache Menge die doppelte Zeit, von Getränken die fünffache Menge die doppelte Zeit erfordert. (D. Arch. klin. Med. **51**. Heft 6; Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 930—32.)

PROSKAUER.

Patente.

H. Lehmann, Halle a. S., *Elektrische Sammelbatterie mit Bariumsuperoxyd als wirksame Masse und Chlorbariumlösung als Erregungsflüssigkeit.* Bei dieser Sammelbatterie, welche Bariumsuperoxyd als wirksame Masse und Chlorbariumlsg. als Erregungsflüssigkeit enthält, soll die Formierung schneller vor sich gehen, die elektromotorische Kraft höher, u. die Stromstärke gröfser sein, als bei den in der gebräuchlichen Weise zusammengesetzten Batterien. (Patentbl. **14**. 1052. DRP. 70708. 11/1. 93.)

B. Jaffé und **Darmstädter**, Charlottenburg, *Destillieren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase.* Man leitet durch die zu destillierende Substanz, z. B. Glycerin, ein Gas, welches sie nicht nachteilig verändert, z. B. bei Glycerin Luft, bei einer Temperatur unter dem Siedepunkte oder läfst das Gas auf

die Oberfläche der Fl. wirken und kondensiert das entstehende Gemisch von Gas u. Dampf in einer Kühlvorrichtung. Die Dest. von Glycerin beginnt im Luftstrom bei 120° C. und ist bei 170—180° sehr lebhaft. Das Glycerin wird wie üblich von aufsen erwärmt und der Luftstrom wird durch ein Gebläse hervorgebracht. Die ersten Destilliervorlagen liefern wasserfreies Glycerin, die letzteren füllt man zur Absorption der letzten Spuren Glycerin mit etwas W. Die Ausbeute ist reichlich so hoch wie bei der bisher gebräuchlichen Dest. des Glycerins mit überhitztem Wasserdampf. (Patentbl. **14**. 1053. DRP. 71 000. 19/1. 93.)

W. Smith und **W. Elmore**, London, *Darstellung von Stickstoffoxydul.* Trockner Natron- und Kalisalpeter wird mit trocknem schwefelsauren Ammonium gemischt und erhitzt. Gegenüber den bisher üblichen Verf., bei welchen salpetersaures Ammon für sich oder Kalisalpeter mit Chlorammonium erhitzt werden, liefert das vorliegende ein reineres Produkt und vermeidet Explosionsgefahr. (Patentbl. **14**. 1091. DRP. 71 279. 15/6. 92.)

A. Rossel, Bern, *Darstellung von Phosphor.* Metaphosphorsäure oder metaphosphorsaure Alkalisalze werden mit einem Erdmetall, z. B. Zink oder Aluminium erhitzt. Das Metall löst sich hierbei auf, und Phosphordämpfe destillieren über. Die Rk. findet bereits bei beginnender Rotglut statt im Gegensatz zu den bisher anzuwendenden hohen Temperaturen. (Patentbl. **14**. 1064. DRP. 71 259. 29/11. 92.)

J. Pfleger und **W. Krauth**, Frankfurt a. M., *Darstellung von Pyrazolonderivaten.* Die Pyrazolonderivate werden durch Kondensation von β-Chlormilchsäsre, deren Estern und Salzen mit primären oder symmetrischen sekundären aromatischen Hydrazinen erhalten. Das aus β-Chlormilchsäure und Phenylhydrazin erhältliche Pyrazolon löst sich leicht in W., A. und Chlf., aber sehr schwer in Ä. und schmilzt gegen 155°. Eisenchlorid erzeugt eine rotviolette Rk. Die Pyrazolone sollen zur Darst. pharmazeutischer u. technischer Präparate dienen. (Patentbl. **14**. 1064. DRP. 71 253. 22/3. 92.)

E. Merck, Damstadt, *Darstellung von p-Brom-m-oxybenzoësäure.* Zur Darst. der p-Brom-m-oxybenzoësäure werden gleiche Moleküle von m-Oxybenzoësäure und Brom in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chlf. oder Tetrakohlenstoff, auf 30—40° erhitzt. Die Säure ist in heifsem W. sehr leicht und in kaltem ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus diesem in rötlich gefärbten Spiefsen. Sie geht beim Schmelzen mit Ätznatron schon bei 180—220° vollständig in Protokatechusäure über. (Patentbl. **14**. 1091. DRP. 71 260. 7/12. 92.)

F. v. Heyden, Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung hochmolekularer Säureester des Kreosots, Guajakols und Kreosols.* In dem durch das Patent Nr. 70 483 geschützten Verf. durch Darstellung der Ölsäure und Stearinsäureester des Kreosots, Guajakols und Kreosols werden die genannten Säuren durch die Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Arachin-. Cerotin-, Ricinol-, Leinöl-, Eruca-, Capron- u. Sebacinsäure ersetzt. Die neuen Ester sind ölförmige Substanzen und sind frei von dem intensiven Geruch und Geschmack des Kreosots, Guajakols und Kreosols. (Patentbl. **14**. 1134. DRP. 71 446. 3/12. 92. — Zus.-Pat. zu 70 483. 17/6. 92.; C. **93**. II. 784.)

F. v. Heyden, Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Aldehydoguajakolcarbonsäure.* Guajakolcarbonsäure (C_6H_2.COOH.OH.OCH_3 = 1 : 2 : 3, siehe Patent Nr. 51 381) wird in alkal. Lsg. mit Chlf. am Rückflufskühler oder im geschlossenen Kessel erhitzt. Die Aldehydoguajakolcarbonsäure ist zum Unterschied von der angewendeten Guajakolcarbonsäure schwer oder unlöslich in W. und Ä.; sie dient zur Herstellung von Farbstoffen und durch Kohlensäureabspaltung zur Gewinnung von Vanillin. (Patentbl. **14**. 1047. DRP. 71 162. 14/7. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der Jodosobenzoësäure.* Aus o-Jodbenzoësäure in geeigneter Lsg. (z. B. in Chlf.) wird mittels Einleitens von Chlor das Jodidchlorid der o-Jodbenzoësäure (ein gelber Körper) dargestellt und dies dann durch Erwärmen mit Alkali in die Jodosobenzoësäure übergeführt. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 346. 8/1. 93. — II. Zus.-Pat. zu 68 574. 5/8. 92.; C. **93**. II. 246. und I. Zus.-Pat. zu 69 384; C. **93**. II. 600.)

Küchler & Buff, Crefeld, *Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren.* Zur Darst. der Amidoalkylsalicylsäure werden Nitroalkylsalicyls. (COOH : OR : NO_2 = 1 : 2 : 5; s. KRAUT, LIEBIG's Ann. **150**. 6 u. SALKOWSKY, LIEBIG's Ann. **173**. 41) mit einem der üblichen Reduktionsmittel behandelt. Die Chlorhydrate der Amidomethyl- u. -äthylsalicylsäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Die entsprechenden Acetylverbb. erhält man entweder durch Kochen der Amidoverbb. (bezw. deren Salzen) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder direkt aus den Nitroalkylsalicylsäuren, indem man deren Reduktion in Essiglsg. vollzieht. Die Acetylamidomethylsalicylsäure krystallisiert in seidenglänzenden Nädelchen vom F. 206—207°, die entsprechende Äthylverb. in glänzenden, seidenweichen Nadeln vom F. 189—190°. Die Produkte sollen medizinischen Zwecken dienen. (Patentbl. **14**. 1064. DRP. 71 258. 1/11. 92.)

H. Baum, Frankfurt a. M., *Darstellung chlor-, bezw. bromhaltiger i-Dithiosalicylsäuren.* Man läfst 3 Mol. Schwefelchlorid (SCl_2) auf 2 Mol. Salicylsäure (zweckmäfsig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff suspendiert) einwirken. Der Prozefs verläuft in der Weise, dafs das Schwefelchlorid zunächst chlorierend wirkt unter Bildung von p-Chlor-o-oxybenzoësäure und Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und dieses dann die p-Chlor-o-oxybenzoësäure in die Dichlorisodithiosalicylsäure überführt:

$$3SCl_2 + 2C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} = \begin{matrix} S{-}C_6H_2{<}^{Cl}_{OH}{<}_{COOH} \\ | \\ S{-}C_6H_2{<}^{COOH}_{OH}{<}_{Cl} \end{matrix} + 4HCl + S.$$

Durch Ersatz des Schwefelchlorids durch Schwefelbromid erhält man die Dibromisodithiosalicylsäure. Dafs die Rk. im angegebenen Sinne verläuft, ist namentlich dadurch erwiesen, dafs die genannten Säuren auch durch Einw. von Schwefelchlorür, bezw. -bromür auf die p-Chlor- (bezw. Brom)-o-oxybenzoësäure erhalten werden können. Die wasserhaltige Chlorisodithiosalicylsäure schmilzt bei 117—120°, die scharf getrocknete bei 140°; das Natriumsalz ist ll. in W. und Sprit. Die Bromisodithiosalicylsäure schmilzt bei 153°; das Natriumsalz krystallisiert in flachen, strohgelben Prismen und besitzt einen nicht unangenehmen bitteren Geschmack. Die neuen Säuren sollen zu medizinischen Zwecken dienen. (Patentbl. **14**. 1134. DRP. 71 425. 3/7. 92.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Halogen- und Amidoacetophenonderivaten.* Brenzkatechin oder Pyrogallol werden mit Chlor- oder Bromessigsäure oder deren Salzen, Estern, Chloriden, Anhydriden, Amiden bei oder (bei Anwendung der Chloride und Anhydride) ohne Ggw. von Kondensationsmitteln (wie Phosphoroxychlorid, Chlorzink) erhitzt:

$$C_6H_3(OH)_5 + Cl.CH_2.COOH = Cl.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3 + H_2O.$$

Diese Oxyderivate der Halogenacetophenone reagieren leicht mit Basen (in alkoh. Lsg.) unter Bildung von Amidoacetophenonen:

$$ClCH_2.CO.C_6H_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3 + HCl.$$

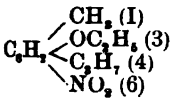
Solche Amidoacetophenonderivate wurden dargestellt aus Dimethylamin, Anilin, Mono- u. Dimethylamin, p-Amidophenetol, Pyridin, Piperidin, Chinolin, Isochinolin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydrochinolin. Diese neuen Halogen- und Amidoacetophenone sollen als Arzneistoffe dienen. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 312. 29/10. 92.)

A. Kossel und **W. Schlömann**, Berlin, *Trennung primärer von sekundären und tertiären Aminbasen.* Die Trennungsmethode stützt sich auf die Beobachtung, dafs die Metaphosphorsäure mit primären Aminbasen und Diaminen der aromatischen u. aliphatischen Reihe (z. B. Methylamin, Anilin, Naphtylamin, Phenylhydrazin), ferner mit solchen Diimiden, deren Imidgruppen durch kohlenstoffhaltige Reste getrennt sind (z. B. Piperazin, Guanin), in W. schwer lösliche oder unl. und in A. unl., hingegen sekundäre u. tertiäre Amine (z. B. Pyridin, Piperidin, Methylanilin, Chinolin) in den erwähnten Lösungsmitteln lösliche Metaphosphate bildet. Bei der Ausführung

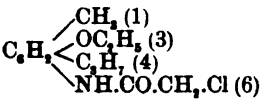
des auf dieser Beobachtung beruhenden Verf. ist jedoch ein Überschuſs des Fällungsmittels zu vermeiden, da die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate durch überschüssige Metaphosphorsäure gel. werden. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 328. 3/5. 93.)

Chemische Fabrik Bettenhausen-Marquart & Schulz, Bettenhausen-Cassel, *Darstellung von Äthoxyamidoacetylcymidin und dessen Salzen.* Die Darst. geschieht unter Benutzung des durch das Patent Nr. 59 121 geschützten Verfahrens zur Darst. aromatischer Glykokollderivate. Nitrothymol wird in der üblichen Weise alkyliert, das gebildete Äthoxynitrocymol (I) (F. 61°, mit Wasserdämpfen flüchtig), mit Zinn und Salzsäure oder ähnlichen Reduktionsmitteln zu der entsprechenden Amidoverb., dem Äthoxyamidocymol (rötlich gefärbtes Öl), reduziert, und dieses in Toluollösung mit Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid unter Rückfluſs digeriert. Das so gewonnene Äthoxychlor(-brom-)acetylcymidin (II) schmilzt bei 154° (bezw. 145°), und liefert durch Erhitzen mit alkohol. Ammoniak unter Druck das bei 104—105° schm. und in k. W. unl. Äthoxyamidoacetylcymidin (III):

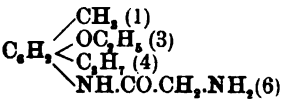
I



II



III



Diese Base, sowie deren in W. ll. Salze sollen in der Medizin Anwendung finden. (Patentbl. **14**. 1047. DRP. 71 159. 13/4. 92.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin.* Das durch Einw. von Zink u. Essigsäure auf Nitrosoantipyrin entstehende Amidoantipyrin wird dem Reaktionsgemisch durch Bildung seiner Benzylidenverb. entzogen. Das Benzylidenamidoantipyrin:

$$(C_{11}H_{11}N_2O)N = CH.C_6H_5,$$

krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen vom F. 173° u. ist in W. unl. Durch Spaltung mit verd. Säuren erhält man aus ihr das freie Amidoantipyrin, das in schönen gelben Spieſsen vom F. 109° krystallisiert und sich mit nur 1 Mol. Säure zu Salzen verbindet. Das in üblicher Weise gewonnene Acetamidoantipyrin schm. bei 197° und ist in W. und A. ll.; es findet wegen seiner antifebrilen Eigenschaften in der Medizin Verwendung. (Patentbl. **14**. 1064. DRP. 71 261. 10/12. 92.)

L. Chapman, London, *Gewinnung von Sauerstoff u. Stickstoff aus atmosphärischer Luft.* Die Erfindung bezieht sich auf das bekannte Verf., nach welchem ein sauerstoffärmeres Metalloxyd, z. B. eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, Eisens oder Chroms mit einer Base erhitzt und abwechselnd mit Luft u. Dampf behandelt wird. Im Gegensatz zu dem bisherigen Verf. wendet man die Materialien nicht in körnigem, sondern in flüssigem Zustande an und erreicht hierdurch, daſs eine innigere Berührung der auf einander einwirkenden Körper u. somit eine bessere Ausbeute stattfindet. Um ein flüssiges Gemisch zu erhalten, wendet man geschmolzenes Ätznatron event. mit schwefelsaurem Natron an, in welchen Manganoxyd suspendiert ist. (Patentbl. **14**. 1047. DRP. 71 288. 20/1. 93.)

K. F. Claus und **J. A. Elsner**, London, *Darstellung von Sauerstoff nach dem durch Patent Nr. 55 604 geschützten Verfahren.* Von beispielsweise sechs neben einander liegenden und mit einander verbundenen Kammern werden die ersten drei mit zu porösen Kugeln geformtem kohlensauren Kalk und Bleioxyd gefüllt. Die beiden folgenden werden mit Kupferoxyd beschickt, das durch möglichst wenig Thon ebenfalls zu Kugeln geformt ist, während man in die letzte Kammer poröses Eisenoxyd bringt. Durch die Kammern wird nun abwechselnd heiſse Luft und heiſses Wassergas geschickt, und zwar die Luft in der Richtung: Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Eisenoxydkammer, wodurch überall Oxydation bewirkt wird. Tritt hierauf Wassergas von der anderen Seite, also in der entgegengesetzten Richtung ein, so wird es in der ersten Kammer zu Kohlensäure und W. oxydiert und treibt aus den letzten Kammern Sauerstoff aus. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 307. 19/12. 91.)

H. W. Wallis, London, *Darstellung von Chlor aus Salzsäure in wässeriger Lösung mittels Salpetersäure und Schwefelsäure.* Dieses Verf. unterscheidet sich von dem bekannten Verf. zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure dadurch, dafs die Salzsäure in wss. Lsg. verwendet und die ganze verwendete Salzsäure zur Bildung von Chlor nutzbar gemacht wird. Die sich beim Mischen der Säuren bildenden Gase, Chlor und Nitrosylchlorid, werden durch mit Schwefelsäure gefüllte Absorptionsapparate geleitet, welche das Chlor nicht beeinflussen, das Nitrosylchlorid aber in salpetrige Säure und Salzsäure zersetzen; diese Salzsäure wird ganz oder teilweise wieder durch eine neue Quantität Salpetersäure zersetzt, die entweder gleich in dem Zersetzungsapparat oder in den Absorptionsapparaten enthalten ist. Das gewonnene Chlorgas wird durch verd. Salzsäure, hierauf durch W. gewaschen und schliefslich durch Überleiten über ein Metallchlorid (wie Chlornatrium) von Spuren salpetriger Säure befreit. (Patentbl. **14**. 1040. DRP. 71 095. 29/1. 93.)

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen-Cassel, *Darstellung von Borsäure und Borax aus borsäurehaltigen Mineralien.* Borsäurehaltige Mineralien, z. B. Boronatroncalcite, werden fein gemahlen und mit W. angerührt. Durch dieses Gemisch drückt man Kohlensäure oder solche enthaltende Gasgemenge (Rauchgase, Kalkofengase), infolge dessen der anfangs dickliche Brei sich in eine Fl. und einen rasch sich absetzenden Nd. scheidet. Letzterer besteht aus kohlensaurem Kalk, während ein saures Borat in Lsg. gegangen ist. Durch Behandeln derselben mit Mineralsäuren scheidet sich Borsäure rein ab, die event. mittels Soda behufs Herstellung von Borax neutralisiert wird. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 310. 14/6. 92.)

C. Braconier, Lüttich, Belgien, *Reinigung von phosphathaltigem kohlensauren Kalk.* Das durch das Patent Nr. 70 511 geschützte Verf. zur Reinigung von kohlensaurem Kalk kann auch auf die Reinigung von phosphorsauren und kohlensauren Kalk enthaltendem Rohmaterial angewendet werden, wobei insbesondere eine Lsg. von Chlorammonium benutzt wird. Durch Erhitzen des Rohmaterials mit dieser Lsg. unter Druck erhält man einerseits angereicherten phosphorsauren Kalk und andererseits eine Lsg. von Calciumchlorid u. Ammoniumchlorid, aus welcher mittels des beim Erhitzen entwichenen kohlensauren Ammoniaks gereinigter kohlensaurer Kalk gefällt wird; die entstehende Chlorammoniumlsg. wird wiederum zur Behandlung des Rohstoffes verwendet. (Patentbl. **14**. 1134. DRP. 71 324. 12/4. 93. — Zus.-Pat. zu 70 511. 31/5. 92.; C. **93**. II. 896.)

Halenke und **Möslinger,** Speyer, *Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten weinsauren Laugen.* Bei dem Verf. wird die bisher nicht bekannte Eigenschaft der Magnesia benutzt, aus den durch Kali, bezw. Natron oder deren Carbonate alkal. gemachten Laugen die Thonerde quantitativ in Form eines hydratischen Magnesiaaluminats auszufällen. Etwa vorhandenes Eisen geht gleichfalls mit in die Fällung. Man fällt demgemäfs die verunreinigten Laugen mittels Kalk bei Ggw. von Magnesia und zersetzt den erhaltenen Nd. durch Alkalicarbonat, oder man fällt die betreffenden Laugen mittels Alkalicarbonats, bezw. Hydroxyds in Ggw. von Magnesia, bezw. deren Salzen. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 369. 10/11. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Erzeugung von braunen Farbstoffen auf der Faser.* Durch Ersatz des Naphtylenvioletts im Hauptpatent durch Stilbenviolett, d. i. das Prod. der Einw. von 2 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. der Tetrazoverb. der Diamidostilbendisulfosäure, erhält man nach dem Diazotieren und Behandeln in einem heifsen Bade mit oder ohne Zusatz von Chromat, Alaun, Zink-, Kupfer- oder Eisensalzen ein wertvolles, waschechtes, tiefes Braun, während das Stilbenviolett selbst wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren kaum technischen Wert besitzt. (Patentbl. **14**. 1021. DRP. 70 561. 3/10. 90. — Zus.-Pat. zu 68 171. 6/9. 90.; C. **93**. II. 248.)

Schlufs der Redaktion: den 19. Dez. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. **Nr. 2.** **10. Januar.**

Organische Chemie.

F. Stanley Kipping, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid.* Der Umstand, daſs bei Behandlung von Phenylpropionsäurechlorid mit Aluminiumchlorid groſse Mengen Hydrindon entstehen, veranlaſste den Vf. zur Prüfung des Einflusses von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid, da es möglich erschien, daſs Methylketohexamethylen, Äthylketopentamethylen oder ein anderer Körper mit geschlossener Kette gebildet werden könne. Unter geeigneten Umständen gelingt es in der That, einen groſsen Teil des Heptylchlorids in ein neutrales Öl zu verwandeln, welches durch Dest. mit Wasserdampf isoliert wurde, aber ein Gemenge war. Die höchst siedende, bei 290—310° gesammelte Fraktion gab bei der Abkühlung eine beträchtliche Menge farbloser, bei 41° schm. Krystalle, deren Analyse zu der Formel $C_{14}H_{20}O$ führte, entstanden nach der Gleichung: $2C_6H_{13}.COCl = C_{14}H_{20}O + 2HCl + H_2O + H_2$. Der Körper gab ein öliges Hydroxim, welches etwas weniger C enthielt, als der Formel $C_{14}H_{20}NOH$ entsprach. Die krystalline Substanz ist demnach ein Keton. Die bei 280—310° übergehenden Fraktionen des rohen Öles gaben bei der Oxydation mit HNO_3 ein Gemisch mehrerer Säuren, von denen die am wenigsten l. die Zus. $C_{13}H_{10}O_6$ zu haben scheint und ein Silbersalz der Formel $C_{13}H_7O_6Ag_3$ giebt. Ob diese Säure ein Oxydationsprod. des Ketons oder eines anderen Bestandteils des Öles ist, ist noch nicht sichergestellt; jedenfalls scheint sie ihrer Zus. nach eine geschlossene Kette zu enthalten, und deshalb ist ihre Entstehung aus Heptylchlorid bemerkenswert. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 266. 1/12. 93.)

BODLÄNDER.

Sergius Fokyn, *Über die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat.* Auſser Ameisensäure und Oxalsäure entstehen bei der Oxydation der Diallyloxalsäure *Tetraoxyoktolakton*, I, $C_9H_{14}O_6$, ein Sirup von süſsem Geschmack, dessen Calciumsalz mit $2H_2O$ krystallisiert, und dessen Bariumsalz bei 84° schm., und eine *Laktonsäure*, II, $C_7H_{10}O_6$, ein Sirup von saurem Geschmack, dessen Calciumsalz wl. in W. ist. Bei dieser Oxydation erfolgt eine direkte Addition von vier Hydroxylgruppen auf Kosten zweier Doppelbindungen:

$$H_2C:CH.CH_2.\underset{\dot{C}OOH}{COH}.CH_2.CH:CH_2 + O_2 + 2H_2O =$$

$$HO.H_2C.CHOH.CH_2.\underset{\dot{C}OOH}{COH}.CH_2.CHOH.CH_2OH.$$

Diese Säure verliert H_2O und bildet das Lakton I, welches zur Laktonsäure II oxydiert werden kann:

$$\overset{\text{I}}{HO.CH_2.CHOH.CH_2.\underset{\dot{C}O\text{———}\dot{O}}{COH.CH_2.CH}.CH_2OH} + O_2 =$$

$$\overset{\text{II}}{HOOC.CH_2.\underset{\dot{C}O\text{———}\dot{O}}{COH.CH_2.CH}.CH_2OH} + H.COOH + H_2O.$$

Da das von P. Bulitsch durch Oxydation der Diallyloxalsäure mit HNO_3 gewonnene Tetraoxyoktolakton mit dem vom Vf. beschriebenen nicht identisch ist, nimmt Vf. an, daſs bei der Einw. von HNO_3 durch Hydratation, Dehydratation und darauffolgende Oxydation das isomere Lakton:

$$H_3C.CHOH.CHOH.COH.CHOH.CH.CH_3$$
$$\dot{C}O\text{————}\dot{O}$$

entstehe. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 522—33. 18/11. 93. Kasan. Chem. Lab. Professor Alexander Saytzeff.) Fromm.

Percy Frankland und **John Mac Gregor**, *Die Normalbutyl-Heptyl- und Oktyläther der aktiven Glycerinsäure.* Die Vff. haben (**93**. I. 820) gezeigt, daſs die Drehung in der Reihe der Äther der aktiven Glycerinsäure mit dem Molekulargewicht zunimmt. Dies gilt aber nur für die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Sekundärbutyl- und Isobutyläther; der Normalbutyläther hat eine geringere Drehung, als seinem Molekulargewicht nach zu erwarten war. Um dies genauer festzustellen und zu ermitteln, ob auch bei weiterer Erhöhung des Molekulargewichtes die Drehung zunimmt, stellten die Vff. den Normalbutyl-, den Heptyl- und den Oktyläther der aktiven Glycerinsäure dar. Folgende Tabelle ergiebt die Drehung der Äther:

	D^{18}_{15}.	$[\alpha]_D$	Molekular-drehung $[\delta]_D$	Molekular-ablenkung $[M]_D$	Asymmetrie-produkt $P \times 10^6$
Methyl	1,2798	—4,80	—27,9	—5,76	288,8
Äthyl	1,1921	9,18	52,8	12,30	344,8
Propyl	1,1448	12,94	74,9	19,15	358,2
Isopropyl	1,1303	11,82	67,8	17,49	358,2
N-Butyl	1,1084	13,19	77,0	21,37	346,8
Isobutyl	1,1051	14,23	82,9	23,05	346,8
Sek.-Butyl	1,1052	10,58	61,7	17,14	346,8
Heptyl	1,0390	11,30	68,3	23,05	268,7
Oktyl	1,0263	10,22	62,6	22,28	241,8

Es ergiebt sich also ein Maximum der Drehung für den Normalbutyläther und Abnahme mit steigendem Molekulargewicht. Ein solches Rotationsmaximum in einer homologen Reihe ergiebt sich auch aus der Hypothese von Guye; aber das berechnete Maximum des Asymmetrieproduktes fällt mit dem Propyläther, nicht, wie gefunden wurde, mit dem Butyläther zusammen. Nur bei den Äthern mit sekundären Radikalen fällt das Maximum der Drehung auf den Isopropyläther. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 273—74. 8/12. 93.) Bodländer.

Percy Frankland und **John Mac Gregor**, *Die Äther der Diacetylglycerinsäure und deren Beziehung zu dem Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und chemischer Zusammensetzung.* Durch Erhitzung der Äther der aktiven Glycerinsäure mit einem Überschuſs von Acetylchlorid wurden *Äther der aktiven Diacetylglycerinsäure* dargestellt. Dieselben sind farblose und fast geruchlose Fll., die ohne Zers. zwischen 200 und 300° bei gewöhnlichem Drucke verdampfen. Beim Äthyl- und Methyläther haben zwei dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundene Gruppen gleiche Masse und deshalb müſsten nach der Theorie von Guye diese beiden Äther inaktiv sein u. einige Glieder dieser Reihe müſsten eine entgegengesetzte Drehung haben als die Äther der Glycerinsäure.

	D^{15}_{15}.	$[\alpha]_D$	Molekular-drehung $[M]_D$	Molekular-ablenkung $[\delta]_D$	Asymmetrie-produkt $P \times 10^6$
Methyl	1,1998	—12,04	—24,56	—80,0	0,0
Äthyl	1,1574	16,31	35,56	108,2	0,0
Propyl	1,1263	19,47	45,17	129,5	17,4
Isopropyl. . . .	1,1193	17,97	41,69	119,1	17,4
Isobutyl	1,0990	20,48	50,38	136,77	41,9

Es zeigt sich aber, daſs das Zeichen der Drehung dasselbe bleibt wie bei den Äthern der Glycerinsäure, und daſs die Zunahme der Drehung bei steigendem Molekulargewicht etwa ebenso stark ist wie bei den Glycerinsäureäthern. Es übt also nicht nur die Masse der dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, sondern auch ihre Beschaffenheit Einfluſs auf die Drehung aus. — In der Diskussion hob RODGER hervor, daſs der neuerdings von GUYE eingeführte Ausdruck für die Molekularablenkung $\frac{a}{l}\sqrt[3]{\frac{m}{d}}$ am besten zur Vergleichung diene, weil $\sqrt[3]{\frac{m}{d}}$ eine Länge darstellt, die bei verschiedenen Substanzen die gleiche Anzahl Moleküle enthält. Die Dimensionen der Molekularablenkung seien die eines Winkels, also die der wirklich gemessenen Gröſse, während die Dimensionen der Molekulardrehung ein Winkel multipliziert mit einer Fläche seien. Der Einfluſs der Temperatur auf die Drehung ist noch nicht genügend untersucht, und es ist wahrscheinlich, daſs bessere Gesetzmäſsigkeiten sich ergeben würden, wenn man die Drehungen nicht bei gleichen, sondern bei solchen Temperaturen bestimmen würde, die vergleichbaren Zuständen entsprechen. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 274. 8/12. 93.)

BODLÄNDER.

H. Bornträger, *Zur Kenntnis einiger Fette und Öle.* Gleiche Volume konz. H_2SO_4 und Leinöl entwickeln in der Kälte stark SO_2, unter gleichen Bedingungen entsteht aus Thran wenig, aus Olivenöl, Oleïn, Lanolin und Vaseline keine SO_2. Ein ähnliches Verhalten zeigen diese Öle, wenn der Mischung 1 Volum W. hinzugefügt wird; in diesem Falle ist Vaseline die einzige Substanz, welche gar keine SO_2 entwickelt. Aus einer Mischung von 5 Vol. Öl, 5 Vol. konz. H_2SO_4, 2 Vol. A., 2 Vol. Glycerin und 6 Vol. konz. NaOH der Reihe nach zugesetzt, entwickeln Leinöl, Thran u. Olein mehr oder minder starke Obstgerüche, Olivenöl den Geruch nach Ameisenäther und Lanolin intensiven Rosenölgeruch. Mit kalter, starker NaOH entwickelt Leinöl Pfirsichgeruch, Thran Thrangeruch, Olivenöl Rüböligeruch, Oleïn den Geruch nach ranzigem Fett. Werden gleiche Teile Öl, resp. Fett, konz. NaOH und A. zusammen erhitzt, so tritt bei Leinöl, Thran, Olivenöl, Oleïn und Lanolin Verseifung ein, bei Vaseline nicht; im letzteren Falle teilt sich die Fl. in drei Schichten und giebt so eine charakteristische Rk. auf Vaseline. Olivenöl mit dem gleichen Volum SO_2 versetzt, giebt beim Neutralisieren des Gemisches eine grasgrüne Farbe, welche auf Zusatz von Säure wieder verschwindet. (Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 394. 28/11. 93. Holleschau.)

FROMM.

Robert Behrend und **Jacob Schmitz**, *Über die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure.* Über die Einw. der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone liegen viele Unterss. vor, so von KANE, FITTIG, CHANCEL, E. SCHMIDT, HELL und KITBOVSKY (**91**. I. 917), NEWBURY und ORNDORFF (**91**. I. 53), LJUBAWIN, FORCRAND.

Als Hauptprodd. resultierten stets Fettsäuren neben Oxalsäure und Kohlensäure, so daſs nach den Endprodd. ein einfacher Oxydationsprozeſs vorzuliegen scheint; das Auftreten von Nitrilen, Blausäure u. Ammoniak deutet jedoch auch auf andere Rkk.

hin. Dieses Auftreten von Blausäure und des Glyoxals suchte schon vor einer Reihe von Jahren HANTZSCH auf die intermediäre Bildung von Isonitrosoverbb. zurückzuführen, die dann weiter unter Abspaltung von Hydroxylamin oder von W. u. Blausäure verändert werden. Die Isonitrosoverbb. entstehen hierbei nach HANTZSCH durch die bei der Rk. auftretende salpetrige Säure. Ähnliches haben später HELL und KITROVSKY (**91**. I. 917) ausgesprochen. Die Ketonsäure und deren Ester bilden nach V. MEYER, VON PECHMANN, PRÖPPER, EBERT u. a. mit salpetriger Säure Isonitrosoverbb., desgleichen die Ketone selbst nach CLAISEN (**87**. 459. 635. 1137; **93**. I. 936) und SANDMEYER und führt auch die Salpetersäure nach HOLLEMANN (**88**. 179. 1544) zu Isonitrosoverbb.

Es zeigt sich nun, daſs in der Kälte Salpetersäure auf Paraldehyd nur einwirkt, wenn sie salpetrige Säure enthält, u. daſs dieses beim Aceton auch für Salpetersäure vom D. 1,37 gilt. Die Rk. wird schon von wenig salpetriger Säure eingeleitet und setzt sich bis zum Verbrauch fast aller Salpetersäure fort. Hiernach scheinen die aliphatischen Aldehyde und Ketone überhaupt nicht als solche durch Salpetersäure angegriffen zu werden, sondern sich zunächst Isonitrosoketone oder -aldehyde zu bilden, welche dann durch die Salpetersäure verändert werden.

Verläuft der Vorgang in der Kälte, so tritt neben wenig Stickstoff hauptsächlich Stickoxydul, das Umsetzungsprod. von Hydroxylamin und salpetriger Säure, auf.

Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton. Salpetersäure (D. 1,37) wirkt bei Zimmertemperatur auf Aceton erst nach Zusatz einiger Tropfen roter rauch. Salpetersäure, u. ist wegen der heftigen Rk. für gute Kühlung zu sorgen. Es entweichen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickoxydul, und es resultieren als Hauptprod. ein gelbes, leichtflüssiges, zersetzliches, in Ä. l. Öl (ca. 80% des angewandten Acetons), ferner Essigsäure, Ameisensäure, in geringerer Menge Oxalsäure, Blausäure u. Ammoniak und in sehr geringer Menge scheinbar Brenztraubensäure.

Das gelbe Öl wirkt stark ätzend auf die Haut und zersetzt sich sehr bald freiwillig, sehr lebhaft beim gelinden Erwärmen. Bei höherer Temperatur bestehen die entweichenden Gase gröſstenteils aus Stickoxyd und Kohlensäure, bei niedriger Temperatur aus Stickoxydul und Kohlenoxyd neben Kohlensäure. Aus dem dickflüssigen, ölförmigen Rückstand (rotgelb, in Kalilauge l. unter Ammoniakentw.) scheiden sich Oxalsäurekrystalle ab. Die rotgelbe alkalische Lsg. desselben entwickelt beim Ansäuern Blausäure.

Das ursprüngliche zersetzliche Öl ist bis auf einen geringen harzigen Rückstand l. in W. u. scheint kein einheitliches Prod. zu sein. Eine Reinigung, resp. Zerlegung desselben in wohlcharakterisierte Verbb. gelang jedoch wegen dessen groſser Unbeständigkeit nicht, dagegen wurde indirekt nachgewiesen, daſs das Öl zu einem beträchtlichen Teil aus dem Salpetrigsäureester eines Oxyisonitrosoacetons (I) oder aus einem Nitroisonitrosoaceton (II)

I. $CH_3CO.C<^{NOH}_{ONO}$ oder II. $CH_3CO.C<^{NOH}_{NO_2}$

besteht. Dieses ergiebt sich aus Folgendem:

1. Konz. Salzsäure verwandelt einen groſsen Teil des Öles in Chlorisonitrosoaceton, $C_3H_4ClO_2$ (F. 104—105°, harte Krystallkrusten aus h. Bzl.; sl. in W., A., Ä.):

$$CH_3CO.C<^{NOH}_{ONO} + HCl = CH_3.CO.C<^{NOH}_{Cl} + HNO_2.$$

Das Chlorisonitrosoaceton zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure und Hydroxylamin.

2. Salzsaures Hydroxylamin führt das Öl in *Nitrosoxylmethylglyoxim* (III), $CH_3C : NOH.C : NOH.ONO$ (F. 97—98°, lufttrocken; ätherhaltige, wasserhelle Prismen

bis Tafeln aus Ä.; nach Entweichung des A. kreideartige Pseudomorphosen; unbeständig) über. Letzteres bildet durch Einw. von Salzsäure Chlormethylglyoxim (F. 175°) und wird bei der Oxydation mit grüner rauchender Salpetersäure (HNO_3 vom D. 1,37 mit salpetriger Säure gesättigt) glatt zu einem Oximhyperoxyd, $C_6H_8N_2O_4$ (F. 66—67°; erweicht oberhalb 60°, farbl., glasglzd., brüchige Blätter aus w. verd. A.) oxydiert. Beim Erhitzen mit W. wird das Nitrosoxylmethylglyoxim in Stickoxydul, Kohlensäure, etwas Stickoxyd, wenig Blausäure, wenig Oxalsäure und andere noch nicht isolierte Prodd. zersetzt. Natriumdicarbonat wirkt unter Bildung des Körpers $C_6H_8N_4O_4$ (F. 189—191° unter heftiger Zers., Nädelchen aus h. A.) ein, welcher aus 2 Mol. Nitrosoxylmethylglyoxim unter Austritt von 2 Mol. salpetriger Säure entsteht:

$$2C_6H_8N_2O_4 - 2HNO_2 = C_6H_8N_4O_4.$$

Ein bei der Darst. des Nitrosoxylmethylglyoxims in reichlicher Menge auftretendes öliges Prod. dürfte zu einem Drittel bis zur Hälfte aus demselben Körper oder einem Stereoisomeren bestehen.

3. Salzsaures Phenylhydrazin liefert mit dem Öl das *Hydrazoxim* (IV), $C_9H_{10}N_4O_2$ F. 125—126° lufttrocken; bernsteingelbe, ätherhaltige Prismen aus Ä.).

III. $CH_3.C(=NOH)-C(=NOH)-ONO$;

IV. $CH_3.C(=C_6H_5.HNN)-C(=NOH)-ONO$.

Aus der Menge des erhaltenen Glyoxims ergiebt sich, daſs das ursprüngliche zersetzliche Öl höchstens zur Hälfte aus Nitrosoxylisonitrosoaceton besteht, und sind Vff. mit der Ermittelung der anderen Bestandteile noch beschäftigt.

Über die Oxydation des Paraldehyds durch Salpetersäure. Hierbei konnten stickstoffhaltige Verbb., welche den aus Aceton erhaltenen entsprechen, nicht isoliert werden. Als Oxydationsprodd. traten auf: Ameisensäure, Essigsäure, geringe Mengen Formaldehyd und nicht unbedeutende Mengen Glyoxal.

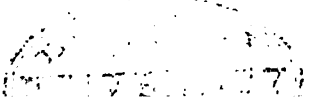
Aus dem Glyoxal erhält man mittels Ammoniak Glykosin u. Glyoxalin. Letzteres bildet sich nach Ljubawin durch Zerfall eines Teiles des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure und Kondensation des Formaldehyds mit dem übrigen Glyoxal und Ammoniak:

$$\text{I. } C_2H_2O_2 + H_2O = CH_2O + CH_2O_2;$$
$$\text{II. } C_2H_2O_2 + CH_2O + 2NH_3 = C_3H_4N_2 + 3H_2O.$$

Da daher der zur Glyoxalinbildung nötige Formaldehyd aus dem Glyoxal entsteht, so läſst sich nach Vffn. die Ausbeute an Glyoxalin verdoppeln, wenn man die nötige Menge Formaldehyd von vornherein zusetzt.

Aus Glyoxalin von Vffn. schon früher dargestelltes Nitroglyoxalin, $C_3H_3N_3.NO_2$ (Nädelchen, F. Rung und M. Behrend, **92**. II. 511), giebt mit alkal. Reduktionsmitteln schöne blaue Farbstoffe. (Liebig's Ann. **277**. 310—39. 6/11. [7/10.] 93. Leipzig. I. chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Paul C. Freer, *Über die Einwirkung von Natrium auf Aceton.* Der Vf. hat früher angenommen, daſs bei der Einw. von mit viel Ä. verd. Aceton auf Natrium reines Acetonnatrium entsteht. Eine genauere Unters. gröſserer Mengen des Reaktionsprod. ergab, daſs aufserdem noch andere Substanzen entstehen. Reines Aceton entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff, wohl aber nach Verdünnung mit indifferenten Lösungsmitteln. Um dies nachzuweisen, benutzte der Vf. den Apparat (Fig. 2). Etwa 0,1 g Natrium wurde in feine Stücke geschnitten, unter fl. Paraffin gewogen und in die Kugel *c* gebracht. Diese und das damit verbundene Rohr *a* war vorher mit reinem, trockenem Xylol gefüllt. Dann wurde der bei *f* gut eingeschliffene Scheide-



trichter *d* aufgesetzt und durch Auffüllen mit Xylol die Luft aus ihm und seiner Stange entfernt. Durch *d* wurde sodann die Acetonmischung zugefügt u. das in *c* entwickelte Gas in *a* gesammelt. Jetzt wird der Scheidetrichter entfernt, *f* durch einen Stopfen verschlossen, *e* mit einem Niveaugefäfs verbunden und der ganze Apparat umgedreht. Man leitet das Gas durch *g* in ein Azotometer, worin sich der Wasserstoff über Ätzkali sammelt und gemessen wird. Aus der Leitung von *g* zum Azotometer war vorher die Luft durch einen bei *t* eintretenden CO_2-Strom verdrängt worden. Zur weiteren Kontrolle wurde das Gas mit Sauerstoff explodiert und geprüft. Es ergab sich, dafs, wenn in den mit Xylol gefüllten Apparat gegeben waren:

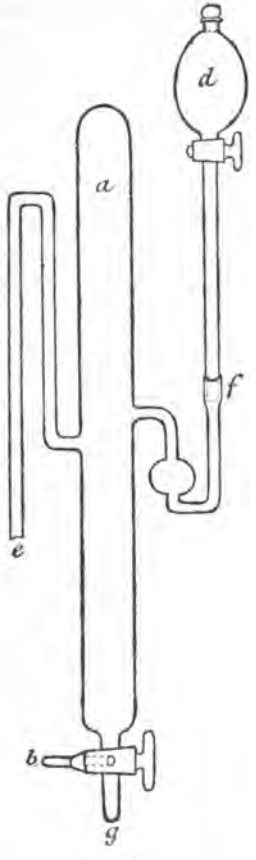


Fig. 2.

Reines Aceton.	Teile Xylol auf 1 Teil Aceton			
	1	5	25	100
5,77	24,5	26,9	51,16	62,7%

der aus dem Natrium berechneten theoretischen Mengen Wasserstoff sich entwickelten. Bei der Verdünnung des Acetons auf 1:100 verging eine Woche, bis alles Natrium gelöst war. Bei noch gröfserer Verdünnung des Acetons ist die Einw. noch langsamer, und es treten störende Nebenreaktionen auf.

Um gröfsere Mengen der Prodd. der Einw. von Aceton auf Natrium bei Ausschlufs von Luft darstellen zu können, wurde der Apparat (Fig. 3) benutzt. — Die 750 ccm fassende Flasche *a* hat einen fünffach durchbohrten Stopfen. Durch den Zweiweghahn *d* kann Wasserstoff entweder nach der Flasche *a*, oder nach der Flasche *b* geleitet werden. Letztere enthält reinen, trockenen Ä., mit welchem der Nd., der sich bei der Einw. von Natrium auf Aceton bildet, gewaschen wird. Die Überführung des Nd. in den Trichter *f* erfolgt durch Evakuierung der Flasche *c*; durch geeignete Stellung des Hahnes *e* kann dann der zum Waschen dienende Ä. durch *f* geleitet werden. Wenn es nötig ist, das in Ä. l. Prod. getrennt aufzufangen, schaltet man zwischen *a* und *f* noch eine Flasche ein, in die die Lsg. durch Dekantieren übergeführt wird. Der Rückflufskühler dient dazu, um vor der Einführung des Acetons die Luft durch Wasserstoff zu verringern, ohne den Ä. zu verjagen. Die Einführung des Acetons erfolgt mittels des Scheidetrichters. Der Stab *g* steht mit einem Motor in Verb. und dient zum Aufrühren während der Rk.

Die in Ä. unl. Prodd. bestehen gröfstenteils, etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$, aus Natriumaceton, der Rest ist ein Gemisch von Natriumisopropylat nebst Dinatriumpinakonat. Die Menge des Natriumacetons ist um so gröfser, je mehr Ä. zugegen war. Aufserdem bildet sich eine kleine Menge Natriumäthylat, und der Vf. ist geneigt, deren Bildung auf eine Einw. des Natriums auf reinen Ä. zurückzuführen. Die in Ä. l. Prodd. bestehen fast ausschliefslich aus Natriumaceton, daneben finden sich Mesityloxyd, Phoron und höher siedende Öle, die wahrscheinlich durch Einw. der zur Zers. dienenden Säure auf das trockene Natriumaceton entstehen. Da Isopropylalkohol in der

äther. Lsg. fehlt, und Pinakon nur in sehr geringer Menge zugegen ist, so ergiebt sich ein noch gröfseres Übergewicht des Acetonnatriums.

Um festzustellen, ob das Natrium im Acetonnatrium an Sauerstoff oder an Kohlenstoff gebunden sei, wurde die Einw. von Benzoylchlorid auf das Reaktionsprod. von verd. Aceton und Natrium geprüft, dabei entsteht ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl von äth. Geruch, welches K_{20} 137,5—139° besitzt, mit Phenylhydrazin nicht reagiert und Brom in der Kälte addiert. Durch Verseifung des Broms mit Kali entstehen Mesityloxyd, Phoron, Isopropylalkohol, Äthylalkohol u. Benzoësäure.

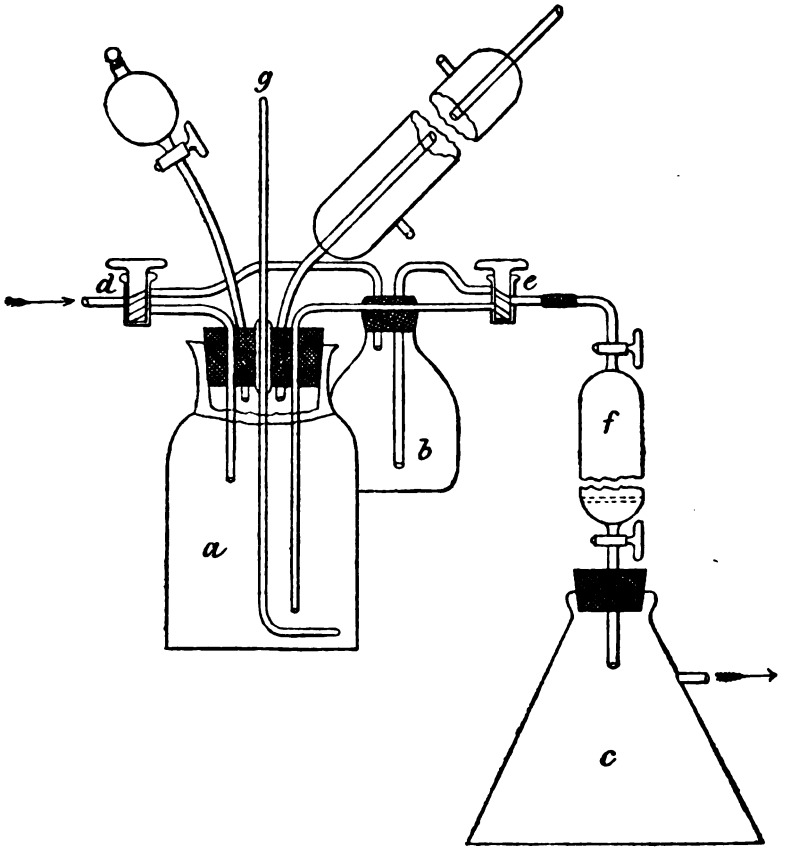


Fig. 3.

Die ersten beiden Prodd. sind vermutlich aus dem ursprünglich frei gemachten Aceton durch Kondensation entstanden. Das wurde dadurch bewiesen, dafs bei der Verseifung mit HCl an ihrer Stelle Aceton gewonnen wurde. Das Öl bestand also aus einer Mischung des Benzoësäureäthers von β-Allylalkohol, Isopropylalkohol und wenig Äthylalkohol. Die Bildung des β-Äthyläthers beweist, dafs das Acetonnatrium eine Natroxylgruppe enthält und die Konstitution $CH_2 : CONa—CH_3$ besitzt.

Die Entstehung des Ä. kann nach der Ansicht des Vf. nur unter der Annahme erklärt werden, dafs zuerst eine Addition stattfindet nach dem Schema:

$$CH_3.CONa : CH_2 + ClCOC_6H_5 = CH_3.C.<^{ONa}_{Cl}.CH_2.CO.C_6H_5.$$

Der letztere Körper spaltet HCl ab, wobei Natriumbenzoylaceton entsteht:

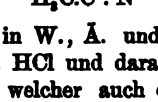
$$CH_3.C<^{ONa}_{Cl}.CH_2.CO.C_6H_5 = HCl + CH_3.CONa : CH.CO.C_6H_5.$$

Die frei gewordene Salzsäure greift teilweise das Acetonnatrium, teilweise das Benzoylacetonnatrium an. Letzteres kann aber auch ein neues Molekül Benzoylchlorid addieren und unter erneuter Abspaltung von HCl in Dibenzoylaceton übergehen. Dieses fand sich neben dem Benzoylaceton unter den Prodd. der Einw. von Benzoylchlorid auf Acetonnatrium. — Der Vf. hält es nach den vorliegenden Ergebnissen für sehr wahrscheinlich, daſs Aceton ein ungesättiger Alkohol der Struktur $CH_3.C.(OH):CH_2$ ist. (Amer. Chem. J. **15**. 582—605. Novbr. 1893. Univ. of Michigan.)

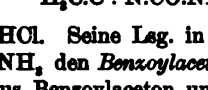
BODLÄNDER.

P. M. Evans, *Kondensationsprodukte der β-Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff.* Aus Acetylaceton und Harnstoff, bezw. Thioharnstoff entstehen durch mehr oder minder groſse Mengen von Kondensationsmitteln (HCl, H_2SO_4 konz.) je zwei Kondensationsprodukte. I. *Acetylacetonharnstoff*, F. gegen 200°, ist ll. in A., W., wl. in Bzl. und Ä., sein Sulfat schm. bei 209°, sein Chlorhydrat giebt mit Br ein Dibromid, $C_6H_{10}N_2O_2Br_2$, und mit Diazobenzolchlorür einen krystallinischen Farbstoff. Acetylacetonharnstoff giebt eine Silber- und eine Quecksilberverb. — II. *Diurimidoacetylaceton*, F. 199°, entsteht bei Anwendung geringerer Mengen von Kondensationsmitteln, sein Chlorhydrat wird durch Silberoxyd in Acetylacetonharnstoff verwandelt, sein Sulfat verbindet sich mit Harnstoff, $C_7H_{12}N_4O_2 + CH_4N_2O + H_2SO_4$. — III. *Acetylacetonthioharnstoff*, F. 210°, l. in W. und A., giebt Verbb. mit Metallsalzen, entsteht u. verhält sich durchaus analog dem Acetylacetonharnstoff. — IV. *Dithiourimidoacetylaceton* entsteht analog dem Diurimidoacetylaceton, sein Chlorhydrat schm. bei 219°. — Aus Benzoylaceton und Harnstoff entsteht bei der Einw. von HCl unter nicht näher ermittelten Bedingungen V. *Urimidobenzoylaceton*, F. 191°,

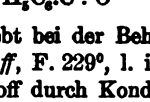
I.



II.



V.



unl. in W., Ä. und verd. HCl. Seine Lsg. in KOH giebt bei der Behandlung mit verd. HCl und darauf mit NH_3 den *Benzoylacetonharnstoff*, F. 229°, l. in A., unl. in W., welcher auch direkt aus Benzoylaceton und Harnstoff durch Kondensation mit HCl oder durch Erhitzen entsteht und dem Acetylacetonharnstoff analog zusammengesetzt ist. — Durch Erhitzen von Benzoylaceton und Guanidincarbonat entsteht *Benzoylacetonguanidin*, F. 173°, welches durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe aufnimmt u. dann bei 146° schm., bei Behandlung mit salpetriger Säure ein braunes Pulver, F. 205°, ergiebt. — Beim Erhitzen von Phenacetylaceton und Guanidincarbonat entsteht *Phenacetylacetonguanidin*, F. 108°, unl. in W., l. in A., welches mit $^1/_2H_2O$ krystallisiert. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 489—517. 18/11. [Juli] 93. Leipzig. Lab. von Prof. E. VON MEYER.)

FROMM.

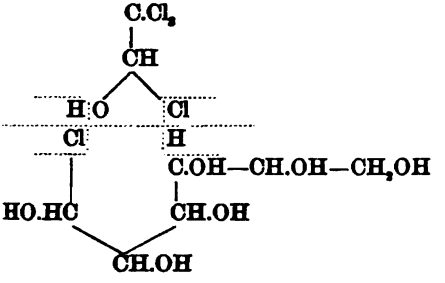
A. Ghira, *Darstellung von Bleitriäthyl.* Vf. hat versucht, diese Verb. nach einer von LÖWIG und KLIPPEL gegebenen Vorschrift darzustellen, hat aber nur das Bleiteträthyl erhalten. Er glaubt, daſs Verbb. vom Typus PbX_2 oder Pb_2X_6 bis jetzt überhaupt noch nicht isoliert und untersucht worden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 216—18. [15/10. 93.].)

SACHSSE.

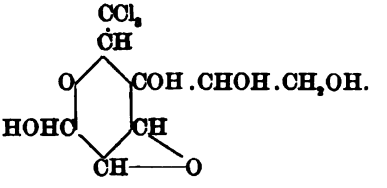
M. Hanriot und **Ch. Richet**, *Über Chloralose.* Aus Glucose und Chloral entstehen zwei Körper (**93**. I. 434). *Chloralose*, F. 187°, wl. in W. und Ä., l. in A,

reduziert weder Silberlsg., noch kochende FEHLING'sche Lsg., wird von verd. Säuren und nascierendem Wasserstoff nicht angegriffen und färbt sich mit Alkalien in der Wärme braun. Mit Säurechloriden und konz. Säuren entstehen di- und tetrasubstituierte Prodd. Das Tetraacetylderivat schmilzt bei 145°, das Tetrabenzoylderivat bei 138°. Bei der Oxydation der Chloralose entsteht unter Verlust von CO_2 eine Chloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6$, F. 212°, l. in A. und Ä., wl. in W. — *Parachloralose*, F. 227°, sublimiert beim langsamen Erhitzen. Verhält sich wie Chloralose; das Tetraacetylderivat, K_{25}. gegen 250°, schm. bei 106°, das Tetrabenzoylderivat wurde nicht krystallisiert erhalten. Die *Parachloralsäure*, $C_7H_9Cl_3O_6.2H_2O$, F. 202°, ist wl. in W., ll. in A. u. Ä. — Aus diesem Verhalten schliefsen Vff., dafs Chloralose u. Parachloralose folgendermafsen entstehen. Das wasserfreie Chloral enthält stets geringe Mengen

I.



II.



von HCl, welches von den Aldehydgruppen addiert wird. Die Chloratome treten alsdann mit Wasserstoffatomen des anderen Moleküls aus I. In zweiter Phase verliert die neue Verb. ein Molekül W. an einer noch nicht bestimmten Stelle. Wahrscheinlich beruht die Isomerie der Chloralose und Parachloralose auf einer Verschiedenheit in der Stellung des Anhydridsauerstoffes. In der Seitenkette kann der Anhydridsauerstoff sich nicht befinden, weil er nach der Zerstörung derselben durch Oxydation noch in den Molekülen der so enthaltenden Säuren enthalten ist. Die Formel der Chloralose wäre demnach II. (C. r. **117**. II. 734—37. 27/11. 93.) FROMM.

Emil Fischer, *Über die Glucoside der Alkohole.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2400—12. 13/11. [23/10.*] 93. Berlin. — C. **93**. II. 584.) ARENDT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Krystallisierte Ammoniakderivate von Kohlehydraten.* Glucosamin wurde vom Vf. (Kon. Akad. Sitzung v. 24/6. 93.) zuerst durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf das Pentaacetat oder Glucose erhalten, später auch durch Einw. von methylalkoh. Ammoniak auf Glucoseanhydrid in Form von Krystallwarzen.

$$C_6H_{12}O_6 + NH_3 = H_2O + C_6H_{13}NO_5.$$

Auf letsterem Wege erhielt Vf. auch aus Milchzucker und Galaktose krystallisierte Ammoniakderivate. Ersterer liefert ein Additionsprodukt, letztere eine in seidenen Nadeln krystallisierende Base. Auch aus Lävulose entstand eine Base, scheinbar in zwei isomeren Formen. Rohrzucker lieferte kein Ammoniakderivat. (Maandbl. natuurw. **18**. 85—86. Oct. Amsterdam.) MUHLERT.

Franz Musset, *Spontaner Übergang des Pilzzuckers in Stärke.* 1000 g trockene Champignons wurden mit W. ausgekocht, abgepreſst und auf 750 ccm eingeengt. Nach Versetzen mit 250 g NaCl behufs Konservierung wurde filtriert. Am Boden des Gefäfses setzte sich während des Winters ein Bodensatz ab, welcher sich als Stärke erwies. Ihrer mkr. Form nach ähnelte sie der Getreidestärke. Vf. meint, dafs, wenn chlorophyllfreie Pflanzen auch nicht im stande wären, Stärkezucker zu bilden, dieser Vorgang doch zeige, dafs der Pilzzucker der Stärke näher verwandt ist, als

alle übrigen Kohlehydrate. Die Stärke setzte sich aus der toten Masse nicht als feiner Nd., sondern in einer Form ab, in welcher sie auch in lebenden Pflanzenteilen gefunden wird. (Pharm. Centr.-H. **34**. 702. Emmerichenhain.) PROSKAUER.

L. Maquenne, *Nomenklatur der Harnstoffderivate.* In Ergänzung der Beschlüsse des Genfer Kongresses schlägt Vf. für die Derivate des Harnstoffes, welche durch Kondensationen mit Säuren, Aldehyden und Ketonen entstehen, eine Nomenklatur vor, welche sich an die Nomenklatur der Ammoniakderivate anlehnt. Analog den Aminen wären die Harnstoffderivate $R.CH_2.NH.CO.NH_2$ *Uramine* und $R.CH:N.CO.NH_2$ *Dehydrouramine* zu nennen. Den Amiden würden die *Uramide* $R.CO.NH.CO.NH_2$ entsprechen; den 1.1-Iminen die *1.1-Urimine* $R.CH<^{NH}_{NH}>CO$ u. die *1.1-Dehydrourimine* $R.C<^{N-}_{NH}>CO$; den *1.n*-Iminen die *1.n-Urimine* $R<^{CH_2.NH}_{CH_2.NH}>CO$ und die *1.n-Dehydrourimine* $R<^{CH:N}_{CH_2.NH}>CO$. Den Imiden entsprechen die *Urimide* $R<^{CO.NH}_{CO.NH}>CO$. Solchen Harnstoffderivaten endlich, in denen ein Stickstoffatom an einen Alkylrest, das andere an einen Carbonylrest gebunden ist: $R<^{CO.NH}_{CH_2.NH}>CO$, wird der Name *Uraminide* gegeben. Diese Nomenklatur läſst sich auch auf die Biuretderivate — Biuramine, Biurimide etc. — und auf die Guanidinderivate — Iminuramine, Iminuramide etc. — anwenden. Die zwei Stickstoffatome des Harnstoffes werden bei dieser Nomenklatur mit c und b bezeichnet. Mit a wird stets dasjentge Stickstoffatom bezeichnet, welches mit der längsten Kette oder mit demjenigen Radikal verbunden ist, das das höchste Molekulargewicht besitzt, oder welches die meisten Substitutionen erfahren hat. Beim Biuret wird das mittlere Stickstoffatom, beim Guanidin das der Imingruppe mit c bezeichnet. Für die einfachen Alkylderivate des Harnstoffes sollen die gebräuchlichen Namen beibehalten werden, z. B.:

$$H_5C_2.\overset{a}{N}H.CO.\overset{b}{N}H.CH_3 \quad \text{aber} \quad HO_2C.CH_2.\overset{a}{N}H.CO.\overset{b}{N}H_2$$

a.b.Äthylmethylharnstoff *Uraminoäthansäure.*

Die Ureïde mit offener Kette heiſsen Uramide, z. B.:

$$H_2N.CO.NH.CO.CH_3. \quad \textit{Uramidoäthan.}$$

Die Harnstoffderivate mit geschlossener Kette heiſsen nach ihrer Konstitution Urimin-, Urimid- oder Uraminid-Derivate z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2.NH\\ \dot{C}H_2.NH\end{matrix}>CO \qquad \begin{matrix}CO.NH\\ \dot{C}O.NH\end{matrix}>CO \qquad \begin{matrix}CO.NH\\ \dot{C}H_2.NH\end{matrix}>CO$$

1 : 2. Uriminoäthan *Urimidoäthan* *Uraminidoäthan.*

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 907—14.) FROMM.

K. Kopp, *Über Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Überführung in Stilbenderivate.* LAURENT beobachtete zuerst bei der trockenen Dest. des Benzylidensulfides [nach BAUMANN u. FROMM, **91**. II. 25, ein hochpolymerer Thiobenzaldehyd, $(C_7H_6S)_{10}$ oder $(C_7H_6S)_{12}$], die Bildung von Stilben und Thionessal (Tetraphenylthiophen) neben reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung.

Nach den Unterss. von BAUMANN und FROMM (**91**. II. 26) uud BAUMANN und KLETT (**92**. I. 197) spalten die beiden Thiobenzaldehyde sowie der polymere Thiobenzaldehyd beim Erhitzen zunächst Schwefel unter Bildung von Stilben ab, u. geht dann das letztere beim weiteren Erhitzen unter H_2S-Entwicklung in Thionessal über:

$$\text{I.}\quad 2(C_7H_6S) = 2S + C_{14}H_{12} \text{ (Silben);}$$
$$\text{II.}\quad 2C_{14}H_{12} + 3S = 2H_2S + C_{28}H_{20}S \text{ (Thionessal).}$$

Rk. (I) beginnt bei dem hochpolymeren Thiobenzaldehyd bei 150°, bei dem α-Trithiobenzaldehyd (F. 167°) u. dem β-Trithiobenzaldehyd (F. 225°) oberhalb ihrer F.-Temperaturen. Über 190—200° beginnt die Rk. (II). Handelt es sich daher nur um die Darst. des Stilbens, so erhitzt man den hochpolymeren Thiobenzaldehyd längere Zeit auf eine Temperatur, welche unter der Thionessalbildungstemperatur liegt. Die Unters. des Vfs., ob nach der LAURENT'schen Methode auch verschiedenartig substituierte Stilbene erhalten werden können, zeigte, daſs die geschwefelten Oxybenzaldehyde u. ihre Substitutionsprodd. durch Erhitzen für sich oder mit Metallen mehr oder weniger leicht in Dioxystilbene umgewandelt werden. Von den zwei möglichen stereoisomeren Stilbenen wurde bis jetzt nur das eine ermittelt; ebenso konnten bis jetzt das m- und das p-Dioxystilben (s. u.) nicht in eine isomere Modifikation umgewandelt werden. Dagegen erwies sich das vom Vf. aus den Thioderivaten des Salicylaldehyds erhaltene o-Dioxystilben (s. und β-Modifikation) als stereoisomer mit dem o-Dioxystilben (α-Modifikation von TIEMANN u. HARRIES 92. I. 32).

Thioderivate des Salicylaldehyds. 1. *β-Trithiosalicylaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3$ (F. 210°. durchsichtige, glzd., sechsseitige Blättchen mit drei Mol. Krystallalkohol aus starkem A.), erhalten durch Einleiten (2—2½ Std. bei —10° bis —12°) von Schwefelwasserstoff in eine Mischung von 20 ccm alkohol. Salzsäure in 80 ccm A. und 10 g Salicylaldehyd 15 ccm A. (beides gut gekühlt), Stehenlassen (2—3 Stunden) der gesättigten Lsg. in einer Kältemischung u. Verdunsten derselben bei möglichst niedriger Temperatur in flachen Schalen.

Auf gleiche Weise wurden die übrigen Trithioaldehyde dargestellt, nur wurde bei den schwerer löslichen Aldehyden etwas mehr A. und entsprechend mehr Salzsäure angewendet.

Der β-Trithiosalicylaldehyd wird von Permanganat leicht zu Schwefelsäure, Kohlensäure u. anderen Prodd. oxydiert. Als β-Verb. giebt derselbe mit Jod (alkoh. Lsg.) wieder denselben Trithiosalicylaldehyd. Er liefert die *Natriumverbindung*, $C_{21}H_{15}S_3O_3Na_3$ (schwach gelbl. Blättchen, sll. in W.), und die *Tribenzoylverbindung*, $C_{42}H_{30}O_6S_3$ (F. 218°, weiſse Nadeln, ll. in k. Chlf., sd. Bzl.; wird, über den F. erhitzt intensiv rot. — 2. *Polymerer Benzoylthiosalicylaldehyd* (F. 95—98° unter Gelbfärbung; feinkörniger Nd.; sll. in Chlf.), aus einer 10%ig. Lsg. von Benzoylsalicyldehyd in absol. A. mittels H_2S, wird durch Jod in den benzoylierten β-Trithiosalicylaldehyd übergeführt.

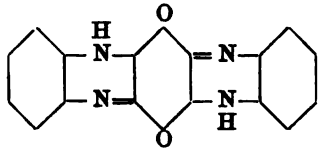
Thioderivate des m-Oxybenzaldehyds: 1. *β-Trithio-m-oxybenzaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3 + 3C_7H_6O$ (F. 212°, farbl. Nadeln aus A. mittels W.; leicht verwitternd), giebt das *Tribenzoylderivat*, $C_{21}H_{15}(C_7H_5O)_3S_3O_3$ (F. 146°, farbl. Nadeln aus Chlf. mittels viel A.). — 2. Polymerer *Thiomethyl-m-oxybenzaldehyd*, $(C_8H_8SO)_x$ (F. 95—97°, sintert bei 90°, rotgelbe, pflasterartige Masse), aus Methyl-m-oxybenzaldehyd mittels H_2S, wird mittels Jod in β-Trithiomethyl-m-oxybenzaldehyd (F. 147°) umgewandelt, welche Umwandlung auch beim Erhitzen (160°; 3 Std.) geschieht.

Thioderivate des p-Oxybenzaldehyds: 1. *β-Trithio-p-oxybenzaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3$ (F. 215°, färbt sich von 165° dunkel; farbl., sechsseitige Nadeln aus verd. A.; aus starkem A. mit 3 Mol. Krystallalkohol), giebt das *Benzoylderivat*, $C_{42}H_{30}S_3O_6$ (F. 225°, farbl. Nadeln, ll. in Chlf.). — 2. *Benzoylthio-p-oxybenzaldehyd*, $(C_{14}H_{10}O_3S)_x$ (F. 96—98°, schwach rosa, pulverige Masse, l. in Chlf., Jodäthyl), aus dem *Benzoyl-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_4(OCOC_6H_5).CHO$ (F. 72°, farbl. Nadeln aus A., Säulen aus Ä.), in 10%iger Lsg. mittels H_2S, wird in Jodäthyllsg. mittels Jod (Körnchen) rasch in β-Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyd umgewandelt.

Dioxystilbene: 1. *β-o-Dioxystilben*, $(HO)^2—C_6H_4C^1H{=}C^1H—C_6H_4(OH)^2$, (F. 197°, flache, durchsichtige Nadeln von schön blauvioletter Fluoreszenz aus A.), erhalten durch Erhitzen des β-Trithiosalicylaldehyds, resp. des amorphen polymeren Thiosalicylaldehyds, bequemer durch Verseifen des *Dibenzoyl-o-dioxystilbens*, $(C_7H_5O_2)^2—C_6H_4—C^1H{=}C^1H—C_6H_4—(C_7H_5O_2)^2$ (F. 174°, farbl. Nadeln aus Bzl.), mittels alkoh.

Kalilauge. Letzteres wird beim raschen Erhitzen von β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd auf 295—305° gewonnen. — 2. *o-Dimethoxystilben*, $CH_3O.C_6H_4—CH=CH—C_6H_4.OCH_3$ (KOPP, **92**. I. 630), giebt ein bei 198° schm. Bromadditionsprod., $C_{16}H_{16}O_2Br_2$. — 3. *m-Dimethoxystilben*, $(CH_3O)^3C_6H_4—C^1H=C^1H—C_6H_4(OCH_3)^3$ (F. 99—100°, stark lichtbrechende rhomb. Tafeln aus Ä.), durch Dest. des polymeren Methylthio-m-oxybenzaldehyds mit Eisenpulverüberschufs. — 4. *Dibenzoylderivat des m-Dioxystilbens*, $(C_7H_5O_2)^3C_6H_4—C^1H=C^1H—C_6H_4(C_7H_5O_2)^3$ (F. 160°, weifse, glzd. Nadeln aus Bzl.), aus dem β-Trithiobenzyl-m-oxybenzaldehyd durch Erhitzen (300°). — 5. *p-Dioxystilben*, $C_{14}H_{14}O_2$ (TER MEER, ferner ELBS und O. HÖRMANN), erhalten durch Erhitzen von p-Trithiooxybenzaldehyd, leichter durch Verseifung des *Dibenzoyl-p-oxystilbens*, $C_{28}H_{20}O_4$ (F. 238°, farbl. Blättchen aus Bzl.), mit alkoh. Kalilauge. Letzteres wird durch rasches Erhitzen des hochpolymeren oder des Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyds auf 250° erhalten. — 6. *p-Dimethoxystilben* (KOPP, **92**. I. 630), auch von ELBS (**93**. I. 390) dargestellt, zeigt keine Fluoreszenz. Die Fluoreszenz des ELBS'schen Präparates rührt vielleicht von der Bildung geringer Mengen des o-Substitutionsprod. bei der Kondensation von Chloral u. Anisol her. (LIEBIG's Ann. **277**. 339—61. 6/11. [25/7.] 93. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Prof. BAUMANN.) WACHTER.

James Leicester, *Die Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin*. Der Vf. hat (**90**. II. 654) gezeigt, dafs bei der Rk. von Chinonen auf o-Nitranilin nnd m-Nitro-p-toluidin Chinonfluorindene und Chinonphenazinderivate erhalten werden. Diese Rk. scheint bei den p-Chinonen eine allgemeine zu sein, u. es wurden mehrere neue Chinonphenazine und Chinonfluorindene dargestellt. *Chinondi-m-nitranilid* wird durch Erwärmung einer Lsg. von Chinon und m-Nitranilin in Eg. erhalten; es krystallisiert aus einer Mischung von Methylalkohol und Bzl. und hat F. 295°. Gleichzeitig entsteht *Chinon-m-nitranilid*, ein bronzefarbenes, bei 135° schm. Pulver. Durch Reduktion des Dianilids mit Ammoniumsulfid wird *Chinon-m-homofluorinden*, nebenstehende Formel, gebildet, ein braunschwarzes, über 360° schm. Pulver; Essigsäure erteilt es eine braune Farbe, die auf Zusatz von H_2SO_4 in Grün und Rot übergeht. In ähnlicher Weise wird *Chinon-p-nitrotoluid* als bläulich-schwarzes, krystallinisches Pulver gewonnen, welches durch Ammoniumsulfid zu einer bei 300° sich zersetzenden schieferfarbenen Verb. reduziert wird. *Chinondi-p-nitrotoluid* ist eine bronzefarbene Substanz, welche zu einer bei 300° schm. Verb. reduziert wird, die in A., Bzl. oder Eg. mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. ist. *Thymochindi-o-nitranilid* aus Thymochinon und o-Nitranilin krystallisiert aus A. und Ä. in strohfarbenen, bei 125° schm. Nadeln; das daraus dargestellte Phenazin, $C_6O_2(C_3H_7)(CH_3)<^{N}_{N}>C_6H_4$, bildet grüne, bei 320° schm. Nadeln. *Thymochindi-p-nitrotoluid* wird aus absolutem Alkohol in gelblichroten Tafeln vom F. 112° abgesetzt. Das *Thymochin-o-methylphenazin*, $C_6O_2(C_3H_7)(CH_3)<^{N}_{N}>C_6H_3.CH_3$, ist ein graulichweifses, krystallinisches Pulver, welches bei 325° sublimiert und in Eg. und Ä. mit gelber Farbe sich löst. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 268—69. 1/12. 93.) BODLÄNDER.



Arthur G. Green, *Die Oxydation von p-Toluidin*. Die Konstitution der von BARSILOWSKY 1873 durch Oxydation von p-Toluidin mit Kaliumpermanganat dargestellten Base ist bisher nicht sicher festgestellt worden. Der Vf. hält die Substanz aus folgenden Gründen für ein *Di-p-tolylimid* von *Amidotoluchinon* der Konstitution $C_6H(C^1H_3)(N^4H_3)<^{N^3C_7H_7}_{N^6C_7H_7}$. Die empirische Formel der Base ist C_7H_7N. und ihr

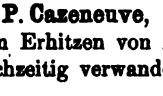
Molekulargewicht $C_{21}H_{21}N_3$. Bei Behandlung mit HCl wird zuerst ein und bei weiterer Einw. ein zweites Molekül p-Toluidin abgespalten. Bei der Reduktion nimmt die Base zwei Atome Wasserstoff auf und bildet eine beständige, farblose Leukobase. Dieselbe wird durch Oxydation leicht in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt; sie hat schwach basische Eigenschaften, wird durch Säuren nicht zersetzt und durch Kochen mit Zinnchlorür nicht weiter reduziert. Mit Benzil kondensiert sich die Leukobase leicht und bildet damit eine gefärbte Azoniumverb. Mit Ameisen- und Essigsäure giebt sie farblose, nicht oxydierbare Anhydroverbb. und zeigt somit den Charakter eines monosubstituierten o-Diamins. Daraus ergiebt sich zusammen mit dem Nachweis von zwei p-Tolylimidgruppen in der BARSILOWSKY'schen Base, dafs die Leukobase ein Di-p-tolyltriamidotoluol ist. Von den drei für diese Verb. möglichen Formeln ist die wahrscheinlichste die, in welcher die beiden p-Tolylimidgruppen p-Stellung zu einander einnehmen, und die Leukobase wäre demnach ein *Amidoderivat von Di-p-tolyl-p-tolylendiamin.*

Zum Vergleich wurde *Di-p-tolyl-p-tolylendiamin* durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit p-Toluidin und Chlorzink dargestellt, und es zeigte sich eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Leukobase, entsprechend der Anschauung, dafs letztere ein Amidoderivat der ersteren ist. Auch das Oxydationsprodukt des Di-p-tolyl-p-tolylendiamins, das *Toluchinondi-p-tolyldiamin* ist der BARSILOWSKY'sche Base sehr ähnlich. Daraus folgt für die BARSILOWSKY'sche Base die angegebene Konstitution und für die Leukoverb. derselben die Formel $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NHC_7H_7)_2(1:4:3:6)$ Die Synthese der BARSILOWSKY'schen Basen wurde dementsprechend ausgeführt durch Oxydation eines Gemisches von o-Amido-m-p-ditolylamin mit p-Toluidin in essigsaurer Lsg., und eine niedere Homologe der Base wurde aus o-Amido-m-p-ditolylamin und Anilin bereitet. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 274—75. 8/12. 93.) BODLÄNDER.

A. Rosenstiehl, *Über die Konstitution der Fuchsine.* Gegen die ROSENSTIEHL'sche Fuchsinformel $(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C{-}Cl$, welche sich auf die Fähigkeit desselben, noch 3 Mol. HCl aufzunehmen, stützt, ist jüngst von verschiedenen Seiten Einspruch erhoben worden. MIOLATI (**93**. II. 436) fand, dafs HCl-Parafuchsin den elektrischen Strom leitet, und dafs die Leitungsfähigkeit mit der Verdünnung wächst, und schlofs daraus, dafs dasselbe ein wahres HCl-Salz ist. Vf. bemängelt die Schlüsse MIOLATI's. Die elektrische Leitungsfähigkeit ist nur gering, u. findet Vf. die Erklärung hierfür darin, dafs HCl-Parafuchsin gleichzeitig ein Amin ist. Amine sind aber nach OSWALD Leiter. Während das gewöhnliche HCl-Salz also schwach leitet, leiten die sauren Salze den elektrischen Strom beträchtlich stärker und verhalten sich überhaupt wie wahre Aminsalze in dieser Beziehung. Vf. glaubt also, aus dem eigentümlichen elektrischen Verhalten des Parafuchsins schliefsen zu müssen, dafs ein Cl-Atom andere Funktion besitzt wie die übrigen. Weiter geht Vf. auf die Arbeit E. FISCHER's (**93**. II. 809) ein, betr. das farblose Hydrocyanpararosanilin, $(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C{-}CN$. Er weicht dem Einwand, dafs das Parafuchsin, wenn es die Konstitution $(C_6H_4NH_2){\equiv}C{-}Cl$ besäfse, auch farblos sein müsse, aber aus, indem er sich darauf beruft, dafs die Erklärung FISCHER's, resp. NIETZKI's über die Färbung der Rosanilinfarbstoffe nur eine Hypothese sei. Dafs das Hydrocyanrosanilin durch Alkalien nicht sofort zersetzt wird, wie Fuchsin, glaubt Vf. durch die gröfsere Beständigkeit der mit Kohlenstoff verbundenen Cyangruppe erklären zu können. Endlich hatte FISCHER der ROSENSTIEHL'schen Formel vorgeworfen, dafs sie die Beziehungen zwischen Fuchsin und Rosolsäure nicht erkläre. Hier stellt Vf. mit seiner Formel die Analogie her, indem er Aurin als $(HOC_6H_4)_3{\equiv}COH$ und die von DALE und SCHORLEMMER beschriebene HCl-Verbindung als $(HO.C_6H_4)_3{\equiv}C.Cl$ betrachtet. Schliefslich hatte FISCHER darauf hingewiesen, dafs die Addition von einem vierten HCl verständlich sei, da ja das

unter H_2O-Abspaltung entstehende HCl-Fuchsin gewissermafsen eine ungesättigte Verb. ist, und auch Chinon 1 Mol. HCl aufzunehmen vermag. Vf. entgegnet hierauf, dafs das Chinon dabei seine Eigenschaften als Chinon einbüfse, während das Rosanilin in seinen sauren Salzen seine Eigenschaften als Farbstoff beibehalte. Er glaubt, dafs seine Formel in einfacherer und logischerer Weise die Umsetzungen des Fuchsins erkläre. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 833—47. 20/11. 93.) MUHLERT.

P. Cazeneuve, *Über das Gallanilid, seine Äther und seine Salze* (vgl. **93**. II. 433). Beim Erhitzen von Anilin und Tannin entsteht Gallanilid neben gallussaurem Anilin, gleichzeitig verwandelt sich ein Teil der Gallussäure unter CO_2-Abgabe in Pyrogallol.



Das Gallanilid hat F. 205° ohne Gasentw., ist swl. in k. W., ll. in h. W., zl. in A. u. Ä., unl. in Chlf., Bzl. u. Lg., die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung. L. in Alkk., die Lsg. färbt sich an der Luft dunkel. Durch konz. HCl wird es bei 150° in Galluss. und Anilin gespalten. Das Triacetylderivat des Gallanilids bildet feine Nadeln F. 160—161°, das Tribenzolderivat hat F. 181°, l. in sd. Toluol. Die Alkali- und Erdalkalisalze entsprechen nebenstehender Formel. Die drei möglichen Zinksalze können erhalten werden durch Auflösen von Gallanilid in einer Lsg. von essigs. Zink. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 847—52.) MUHLERT.

P. Cazeneuve, *Über Wismutgallanilid.* Dasselbe findet unter dem Namen Dermatol therapeutische Verwendung und wird dargestellt durch Fällen einer h. wss. Lsg. von Gallanilid mit salpeters. Wismut. Es besitzt die Zus. $C_6H_2\begin{cases}CONH.C_6H_5\\O_3.Bi.2H_2O\end{cases}$. Gelbes Pulver, unl. in W. und anderen Lösungamitteln. Es ähnelt sehr dem Wismutsubgallat u. dem Wismutsalz des Gallussäuremethylesters. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 852—53.) MUHLERT.

Arthur T. Mason und **Goodlatte Winder**, *Die Einwirkung von Benzylamin auf Phenacylbromid. Synthese von Piazinderivaten.* Bei der Einw. von Phenacylbromid auf Benzylamin entstehen *Monophenacylbenzylamin*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$ und *Diphenacylbenzylamin*, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2N.CH_2.C_6H_5$. Diese Verbb. wurden in der Form ihrer Hydrobromide isoliert. Die freien Basen lagern sich um, und es entsteht aus zwei Molekülen Monophenacylbenzylamin *1 : 4-Dibenzyl-2 : 5-diphenylpiazindihydrid*, indem die Kondensation in ähnlicher Weise erfolgt wie die des Isoamidoacetophenons:

$$\begin{matrix}C_7H_7.NH.CH:C(OH).C_6H_5\\C_6H_5.C(OH):CH.NH.C_7H_7\end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix}C_7H_7.N.CH:C.C_6H_5\\C_6H_5.C:CH.N.C_7H_7\end{matrix}$$

Bei Erhitzung des Dihydrids auf seinen K. wird Toluol eliminiert, und *2 : 5-Diphenylpiazin*, $\begin{matrix}HC.N.C.C_6H_5\\C_6H_5.C.N.CH\end{matrix}$, entsteht, welches mit dem aus Isoamidoacetophenon gebildeten Produkt identisch ist. Das Diphenacylbenzylamin verwandelt sich, wenn es aus seinem Salze ausgeschieden wird, wahrscheinlich in ein Oxazinderivat. Kaltes, alkoh. NH_3 führt das Hydrobromid des Diphenacylbenzylamins quantitativ in ein Amid $[C_6H_5.C(OH):CH]_2N.C_7H_7$, über, welches bei 100° ein Molekül W. verliert und in *2 : 6-Diphenyl-4-benzylpiazinhydrid*, $HN\begin{matrix}<\\\\<\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_5.C:CH\\\\C_6H_5.C:CH\end{matrix}>NC_7H_7$, übergeht. Dieselbe Kondensation erfolgt beim Erwärmen des Amids mit verd. HCl.

Bei weiterer Erwärmung liefert das Dihydrid u. sein Hydrochlorid *2 : 6-Diphenylpiazin*, indem Toluol oder Benzoylchlorid abgespalten wird:

$$\begin{matrix}CH.N(C_7H_7).C.C_6H_5\\ CH—NH—C.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}HC.N.C.C_6H_5\\ HC.N.C.C_6H_5\end{matrix} + C_7H_8$$

Anilin und Benzylamin greifen Diphenacylbenzylaminhydrobromid an unter Bildung des Dihydrids, $\begin{matrix}CH.N(C_7H_7).C.C_6H_5\\ CH.N(C_6H_5).C.C_6H_5\end{matrix}$, und von *1 : 4-Dibenzyl-2 : 6-diphenylpiaxindihydrid*. Wird letztere Verb. mit konz. HCl auf 170° erwärmt, so werden zwei Atome Wasserstoff abgespalten, u. es entsteht ein nicht basischer Körper, der durch Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird und wahrscheinlich *2 : 6-Diphenyl-3 : 5-dibenzylpiazin* ist. Wird indessen 1 : 4-Dibenzyl-2 : 6-diphenylpiaxindihydrid für sich auf 260—270° erwärmt, so wird Toluol eliminiert, und das übrig bleibende Benzylradikal wandert vom Stickstoff zum Kohlenstoff, indem *2 : 6-Diphenyl-3-benzylpiazin* entsteht. Diese Umwandlungen sind der Entstehung von Toluidin und Xylidin beim Erhitzen der Chlorhydrate von Mono- und Dimethylanilin vergleichbar. Wird das Dihydrid mit einer alkoh. Lsg. von Ferrichlorid und HCl behandelt, so liefert es *2 : 6-Diphenyl-4-benzylpiazindihydrid*. (London Chem. Soc. [2/11.° 93.]; Chem. News **68**. 268. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

Wm. A. Bone, *Die Bildung von Indoxazenderivaten*. Der Vf. versuchte, durch Einwirkung von Alkali auf o-Chlornitrobenzaldoxim *Nitrindoxazen* von der Struktur $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}>H$ zu erhalten, erhielt indessen nur eine isomere Verb. o-Chlorbenzalchlorid wurde durch rauchende Schwefelsäure in den entsprechenden Aldehyd verwandelt, welcher nitriert und dann in das Hydroxim übergeführt wurde. Bei der Einw. von Ätzkali auf dieses bei 130° wurde NH_3 entwickelt und HCl abgespalten. Beim Ansäuern der Lsg. fiel ein weifser Nd., welcher nach dem Umkrystallisieren bei 222° schmolz, saure Eigenschaften besafs und mit Eisenchloridlsg. Rotfärbung gab. Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dafs *1 : 2 : 5-Nitrosalicylsäure* vorlag. Das Hydroxim wurde darauf mit einer Lsg. von Natriumcarbonat auf 120° erwärmt, und hierbei entstand unter Abspaltung von HCl u. NH_3 eine in schönen gelben Nadeln krystallisierende, bei 189° schm. Verb. Die Eigenschaften dieses Prod., namentlich der Umstand, dafs es mit Eisenchlorid eine Rotfärbung gab und beim Erhitzen mit Ätzkali in 1 : 2 : 5-Nitrosalicylsäure überging, führten zu dem Schlufs, dafs es *1 : 2 : 5-Nitrosalicylonitril* war, welches mit den Nitrindoxazen isomer und entstanden ist, indem bei der Rk. eine intramolekulare Umwandlung erfolgte.

Um dies sicher zu stellen, wurden die bisher unbekannten Nitrile von Nitrosalicylsäuren untersucht. *Salicylonitril* wurde in fast theoretischer Ausbeute aus Salicylaldoxim durch Erhitzung mit Essigsäureanhydrid und nachfolgende Verseifung mit verd. Kalilauge erhalten. Beim Nitrieren desselben mit rauchender HNO_3 wurde das *1 : 2 : 3 : 5-Dinitronitril* erhalten, welches in gelben, bei 175° schm. Blättchen krystallisiert und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Bei Nitrierung mit gewöhnlicher HNO_3 unterhalb 0° entstand das 1 : 2 : 5 - Mononitril, welches in langen, hellgelben Nadeln vom F. 190° krystallisiert und mit dem aus o-Chlornitrobenzaldoxim mit Natriumcarbonat erhaltenen Prod. identisch ist. Von den Amidoximen ist dasjenige des Mononitronitrils eine schwache Base; sein Hydrochlorid schm. bei 215° Das Amidoxim des Dinitronitrils ist neutral und bildet orangefarbene, bei 204° schm. Täfelchen.

Da Indoxazen anscheinend sehr unbeständig ist, wurde versucht, durch Einführung einer Methylgruppe ein Nitromethylindoxazen zu erhalten. Zur Darst. des o-Chlornitroacetophenoxims wurde das bisher unbekannte *o-Chloracetophenon* durch die Einw. von o-Chlorbenzoylchlorid auf Natriumacetessigester und Hydrolyse des Prod. dargestellt; dasselbe ist ein farbloses Öl vom K. 235—240°. Es gelang nicht, dasselbe zu nitrieren, da hierbei Oxydation erfolgte. *o-Chlornitracetophenon* wurde durch Einw.

von o-Chlornitrobenzoylchlorid aus Natriumacetessigäther u. nachfolgende Verseifung erhalten; es ist ein dickes, beim Stehen krystallinisch werdendes Öl. Das Phenon konnte unter keiner Bedingung in das Hydroxim übergeführt werden, vermutlich wegen des negativen Charakters der $C_6H_3(NO_2)Cl$-Gruppe. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 267—68. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

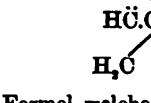
R. Japp und **T. S. Murray**, *Darstellung von α-β-Diphenylindolen aus Benzoin und primären aromatischen Aminen.* Ein Gemisch von Benzoin, Anilin und Chlorzink geht nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ | \\ CH(OH).C_6H_5 \end{array} = C_5H_4 \begin{array}{l} \diagup C-C-C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{array} \!\!> C.C_6H_5 + 2H_2O$$

in E. FISCHER's *α-β-Diphenylindol* über. Wendet man an Stelle von Anilin o-Toluidin, p-Toluidin, α-Naphtylamin und β-Naphtylamin an, so erhält man *α-β-Diphenyl-o-toluindol*, F. 136°, *α-β-Diphenyl-p-toluindol*, F. 153°, *α-β-Diphenyl-α-naphtindol*, F. 141° u. *α-β-Diphenyl-β-naphtindol*, F. 166°. Inzwischen sind dieselben Indole auf anderem Wege durch BISCHLER und FIREMAN (**93**. II. 267) dargestellt worden. Diese Autoren behandelten zuerst kaltes Desylbromid mit einem primären aromatischen Amin unter Gewinnung von Desylanilid, $C_6H_5.CO.CH(NHC_6H_5).C_6H_5$, und kochten diese Verb. mit einem Überschuſs des Amins. Die von BISCHLER und FIREMAN als neu beschriebenen *Desylanilide* sind schon (1886) von VOIGT durch Erhitzung von Benzoin mit Anilin, p-Toluidin und β-Naphtylamin dargestellt worden; doch ist die denselben von VOIGT zugeschriebene Konstitution nicht richtig, sondern die von BISCHLER und FIREMAN. Diese Desylanilide werden entgegen der Feststellung von BISCHLER und FIREMAN nicht durch Kochen mit Aminen in Indole übergeführt; die Überführung gelingt nur, wenn auch das Chlor- oder Bromhydrat der Base zugegen ist, und dies war in den Verss. von BISCHLER und FIREMAN der Fall, da die Desylanilide mit Anilinhydrobromid verunreinigt waren. Mit Ausnahme des α-β-Diphenyl-β-naphtindols können die Indole am leichtesten durch Kochen von Benzoïn mit einem Gemisch des primären aromatischen Amids und seines Chlorhydrats dargestellt werden, während das β-Naphtylaminderivat am besten nach der Chlorzinkmethode bereitet wird. Alle Indole krystallisieren aus Aceton mit einem Mol. Krystallaceton, und vom α-β-Diphenyl-α-naphtindol wurden ähnliche Verbb. auch mit Äthylmethylketon und mit Diäthylketon bereitet. (London Chem. Soc. [2/11.*]; Chem. News **68**. 269. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

Ph. Barbier, *Über die acyclischen Isomeren des Borneols.* (Forts. v. **93**. II. 1060.) Die rechtsdrehende Modifikation des Licareols ist *Coriandrol*, $C_{10}H_{18}O$, $K_{15,5}$. 93—94°, D°. 0,882, Drehungsvermögen bei 20,4°, $[\alpha]_D = +15°\ 1'$. Durch Chromsäuregemisch wird Coriandrol in seinen Aldehyd *Coriandral*, $C_{10}H_{16}O$, K_{15}. 118 bis 120°, D°. 0,9089, verwandelt. Die Verbb. des Coriandrals mit Natriumdisulfit u. Hydroxylamin sowohl, als auch seine Oxydationsprodukte gleichen denen des Licareals. Mit Brom giebt das Coriandrol ein Tetrabromid, $C_{10}H_{18}OBr_4$; mit HCl unter Wasserabspaltung ein Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, K_{17}. 133—135°, D°. 1,0445. Beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat verliert dieses Dichlorhydrat sein HCl und geht in Dipenten über. Beim Erhitzen des Coriandrols mit Essigsäureanhydrid im Rohre auf 150° entsteht neben einem Limonen, welches dem aus Licareol gewonnenen gleicht, ein Essigsäureester, K_{21}. 134°, D°. 0,9368. Beim Verseifen des letztgenannten Esters entsteht das *linksdrehende Licarhodol*, K_{18}. 124°, D°. 0,8992, welches dem rechtsdrehenden Licarhodol aus Licareol sehr gleicht. Die nebenstehede Formel, welche dem Licareol u. dem Coriandrol zukommt, läſst zwei optische Isomere u.

$$\begin{array}{l} H_3C.CH.CH_3 \\ HC.\dot{C}:CH_2 \\ H\ddot{C}.C.CH_2OH \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \quad H \end{array}$$



zwei geometrische Isomere voraussehen, welche repräsentiert werden durch das linksdrehende Licareol, das rechtsdrehende Coriandrol u. die aus beiden darstellbaren im entgegengesetzten Sinne drehenden Licarhodole. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 914—18.)
FROMM.

S. Robertson, *Zur Kenntnis der β-Naphtolcarbonsäure vom F. 216° und von deren Derivaten.* (Vorl. Mittl.) Durch Einw. von HNO_3 auf die β-Naphtolcarbonsäure entstehen zwei Derivate, eine Mono- und eine Dinitrosäure. Die *Mononitrosäure*, F. 233—238°, unter Zers., ist wl. in W., ihre Natrium-, Kalium-, Ammoniumsalze krystallisieren ohne Krystallwasser, ihr Äthylester schm. bei 160°. Durch Reduktion entsteht die *Monamido-β-naphtolcarbonsäure*, welche sich vor dem Schmelzen zersetzt und durch Kochen mit Säuren in Dioxynaphtalincarbonsäure übergeht. Die aus der Amidosäure entstehende Diazosäure wurde nach SANDMEYER in *Chlornaphtolcarbonsäure*, F. 230°, verwandelt. Die Dinitrosäure schm. bei 252°, ihr Äthylester bei 198°. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 534—36. 18/11. 93. Dresden. Org.-Chem. Lab. der techn. Hochsch.)
FROMM.

F. Stanley Kipping, *Die Bildung des Kohlenwasserstoffs Truxen aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon.* Aufser aus Phenylpropionsäuren wird Truxen auch beim Erhitzen von Hydrindon mit Phosphorsäureanhydrid oder mit mäfsig kons. Schwefelsäure erhalten. Auch ein Kondensationsprodukt des Hydrindons der Zus. $C_{18}H_{14}O$ giebt bei Erwärmung mit diesen Substanzen Truxen, und daraus folgt, dafs dasselbe nicht die Formel $C_{27}H_{18}$, sondern $C_{18}H_{12}$ hat. Seine Konstitution wird am besten durch die Formel $\begin{matrix} C_6H_4.C:C.CH_2 \\ | \quad\quad | \quad\quad | \\ CH_2.C:C.C_6H_4 \end{matrix}$ ausgedrückt. Der Kohlenwasserstoff ist anscheinend identisch mit einer von HAUSMANN (**89**. II. 680) durch Erhitzung von Hydrindon mit konz. HCl dargestellten Verb. Es ist auch identisch mit dem durch LIEBERMANN u. BERGAMI (**89**. I. 674) durch Reduktion von Truxen mit HJ dargestellten Truxen. Dies geht daraus hervor, dafs beide Präparate durch Chromsäure in Tribenzoylenbenzol übergeführt werden. Die dem Truxen und Truxon von LIEBERMANN und BERGAMI zugeschriebenen Formeln sind mit der Bildung des Truxons aus α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, nicht vereinbar. Die Auffassung des Truxons als Tribenzylenbenzol stützt sich nur auf seine Umwandlung in Tribenzoylenbenzol. Dessen Konstitution kann noch nicht als sicher gestellt betrachtet werden, da die Umwandlung in Triphenylbenzol nur durch Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur und nachfolgender Dest. über Kalk gelingt; im Gegenteil ergiebt sich aus der Umwandlung des aus Phenylpropionsäure erhaltenen KW-stoffs in das sogen. Tribenzoylenbenzol, dafs letzteres nicht die Zus. $C_{27}H_{12}O_3$, sondern $C_{12}H_6O_2$ hat. Der Vf. beschreibt das Verhalten des Truxens gegen HNO_3 und Brom und seine Umwandlung in Nitrophtalsäure, ($CO_2H.CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4$). (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 266.)
BODLÄNDER.

Leo Liebermann und **Belá v. Bittó**, *Nucleïnsäure.* Die Abhandlung enthält eine sehr energische Verteidigung gegen die Angriffe, die seiner Zeit A. KOSSEL (**93**. II. 649) gegen die Vff. gerichtet hatte. (Centr.-Cl. f. med. Wiss. 1893. 738—42. 11/11. Budapest.)
SACHSSE.

A. B. Griffiths u. **R. S. Ladell**, *Über ein Ptomaïn aus Influenzaharn (Grippeharn).* Der alkal. gemachte Harn wird mit Ä. ausgeschüttelt. Die äther. Lsg. mit Weinsäurelsg. geschüttelt. Die Weinsäurelsg. giebt nach dem Alkalisieren an Ä. ein schwach basisches, giftiges *Ptomaïn*, $C_5H_9NO_2$, ab. Das Ptomaïn bildet weifse prismatische Nadeln, ist l. in W., giebt ein krystallisiertes Chlorhydrat, Chloroplatinat und Chloroaurat; mit Phosphorwolframsäure erhält man einen bräunlichen, mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, mit Pikrinsäure einen gelben, mit Tannin

einen roten, mit Sublimat einen weifsen, mit NESSLER's Reagens einen braunen Nd. Im normalen Harn kommt diese Substanz nicht vor. (C. r. **117**. II. 744. 27/11. 93.)
FROMM.

Physiologische Chemie.

A. Andouard, *Über Arachis.* Nach einem kurzen botanischen Exposé u. nach Mitteilung seiner Ansicht über das Vorkommen der durch Bakterien an der Erdnufswurzel verursachten Knötchen wendet sich Vf. zu den chemischen Bestandteilen der Arachis. Alle Teile derselben sind zuckerhaltig, besonders die Wurzel; der Zucker bildet sich aus dem Glycyrrhizin, u. zwar ist er Saccharose. Die Fruchthülle enthält 4,6%, der Samen 6%, der Stengel 8,33% u. die Wurzel 12%. Nach 180 Tagen des Wachstumes nimmt der Zuckergehalt um die Hälfte ab. Die Arachisstärke, welche sehr leicht im Samen zu studieren ist, ist sehr zart, regelrecht kreisförmig mit zentralem Nabel; sie vermehrt sich mit der Dauer des Wachstumes stetig im Stengel und in der Wurzel, nimmt aber in den anderen Teilen ab. Die Proteïnsubstanzen hören bald nach dem Beginn des Wachstumes auf, sich in den Stengeln und der Wurzel zu vermehren, schneller noch in den Blättern und vermindern sich selbst noch im Blütestadium. Das Fett ist am reichlichsten während der Fruktifikation vorhanden; in den Samen findet man dann 52% Fett. Die gröfste Menge an Pektinstoffen findet sich zwischen der sechsten und neunten Woche in den Vegetationsorganen; sie vermindern sich dann regelmäfsig, um bei Annäherung der Erntezeit wieder zuzunehmen. Die Mineralstoffe sind während der Jugendzeit der Pflanze in der Wurzel und im Stengel sehr reichlich; zur Reifezeit sind sie von 35% auf 14% in letzterem gesunken; die Blätter enthalten zu allen Zeiten fast eine gleichmäfsige Menge daran. Zu den Bestandteilen, welche noch nicht haben bestimmt werden können, gehört Ammoniak und eine einfache Aminbase, dann auch Salpetersäure in einzelnen Organen. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 481—84. 1/12. 93.) PROSK.

L. Lindet, *Bildung von Saccharose bei der Keimung der Gerste.* Vf. macht folgende Angaben über den prozentischen Rohrzuckergehalt von gedarrtem Malz (mit 10% W.), wobei die Dauer der Keimung in Stunden in der ersten Querreihe angegeben ist:

46	70	94	118	142	166	190	214	234
0,99	1,85	2,20	—	2,31	2,74	—	2,84	3,09.

Neben der Saccharose enthalten die Fll. noch reduzierende Zucker, deren Menge vom Anfang der Keimung bis zum Ende regelmäfsig anwächst, von 2,72—6,28%. Die Kurve, durch die man das Ansteigen dieser Zucker darstellen kann, ist nahezu parallel mit der Kurve, die man aus den obigen Zahlen konstruieren kann. Die einzige Substanz, die fortschreitend in der keimenden Gerste verschwindet, ist die Stärke, so dafs sich also die Beobachtung von BROWN und MORRIS bestätigt, dafs Saccharose unter gewissen Umständen aus Stärke entsteht. (C. r. **117**. 668—70. [13/11.* 93.].)
SACHSSE.

T. L. Phipson, *Wachstum in einer sauerstofffreien Atmosphäre und Betrachtung über den Beginn des tierischen Lebens.* Der Vf. berichtet, dafs Convolvulus arvensis in einer Atmosphäre von Stickstoff und CO_2 gut gedieh, und nach einiger Zeit die gesamte CO_2 in Sauerstoff umgewandelt hatte. Das tierische Leben auf der Erde trat nach Ansicht des Vf.s später auf als die ersten Pflanzen. (Chem. News **68**. 259 bis 260. 1/12. 93.)
BODLÄNDER.

E. Gérard, *Chemische Zusammensetzung des Leberfettes einer zehnfüfsigen Crustacee (Birgus latro).* Die Crustacee war in einer Weifsblechbüchse, mit Rum

konserviert, direkt von den Neuen Hebriden eingesandt worden. Das Tier kam, in Zers. begriffen, in Paris an, zumal das drüsige Lebergewebe war in eine schwärzliche Eitermasse übergegangen, so daſs aus den frei gelegten und zers. Zellen das Fett in Freiheit gesetzt worden war. Das Fett wurde in PAe. gel., die Lsg. filtriert u. verdunstet. Der reinweiſse Rückstand schm. bei 24°, die daraus gewonnenen festen Fettsäuren schm. bei 26—27°. Im Filtrate der letzteren fand sich Glycerin. Ölsäure war nicht nachweisbar, dagegen Laurinsäure, Capronsäure, Caprylsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, endlich auch tierisches Cholesterin. Das Leberfett von Birgus latro besteht hauptsächlich aus *Laurinsäureglycerid* und enthält in geringeren Mengen die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Caprylsäure und Capronsäure. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 443—50. Toulons. Med.-pharm. Fakultät.)
HEFELMANN.

Shokizi Nagayo, *Über die Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Pepsinferment.* Nach GÄRBER werden die mit Alkalien behandelten Pepsinlsgg. nach Neutralisation mit HCl unwirksam. Nach Vf. findet die Zerstörung des Pepsinfermentes durch Kali- oder Natronlauge nach bestimmten Gewichtsverhältnissen statt und beruht somit auf chemischer Umsetzung. (Ammoniak erwies sich als unwirksam.) Diese Gewichtsverhältnisse können zur Bestimmung des relativen Gehaltes des Magensaftes an Pepsin dienen. Es handelt sich nicht bei Zerstörung der Pepsinwirkung um eine Art von Salzbildung, da der Effekt nicht sofort, sondern erst nach Verlauf einiger Zeit eintritt. Sind koagulierende Eiweiſskörper in dem benutzten Magensafte, so bleibt die erwartete Wirkung aus, was auf chemische Bindung schlieſsen läſst. Es empfiehlt sich daher, den Magensaft, falls derselbe bald nach der Nahrungsaufnahme entnommen worden ist, einige Stunden im Brütofen stehen zu lassen, um sicher alles koagulierbare Eiweiſs in Albumosen umzuwandeln.

LANGLEY und EDKINS hatten auch der Soda die Fähigkeit zugeschrieben, Pepsinfermente zu zerstören, was aber für chemisch reines Natriumcarbonat vom Vf. nicht bestätigt werden kann. Ebensowenig konnte HERZEN's Beobachtung, daſs durch Kohlensäure das unwirksam gemachte Ferment reaktiviert werde, nicht als zutreffend befunden werden. (Diss. Würzburg 1893; CBl. Physiol. **7**. 499. 18/11. 93.) PROSK.

G. Rüdel, *Die Resorption und Ausscheidung des Kalkes.* Zu den Beobachtungen wurde die Gröſse der Kalkausscheidung im Harne als Maſsstab der Resorption verwendet. Obwohl es sicher ist, daſs der gröſsere Teil des den Organismus des Säugetiers verlassenden Kalks durch den Darm ausgeschieden wird, und nur der kleinere den Weg durch die Nieren einschlägt, so durfte doch angenommen werden, daſs eine jede Mehrresorption, resp. Mehrausscheidung von Kalk auch die Menge desselben im Harn anwachsen lassen würde, so daſs die Beobachtung dieser Gröſse einen Ausdruck für jede Veränderung des Kalkstoffwechsels liefern muſste. Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergiebt sich, daſs bei Kindern durch Einführung von essigsaurem Kalk die Kalkmengen des Harns eine Zunahme von 80—126% erfährt. Von den eingeführten Kalkmenge waren nur kleine Mengen (1—3,8%) in den Harn übergegangen. Dabei entspricht den gröſseren eingeführten Mengen ein geringerer prozentischer Übergang in den Harn:

Eingeführt als essigsaures Salz . .	1,6	2,8	3,2 CaO,
davon übergegangen in den Harn .	3,81%	2,08%	1,15%.

Es läſst sich, wie ersichtlich, eben nur eine annähernd bestimmte Zunahme (etwa Verdoppelung) der Kalkmenge des Harns bewirken. Durch eine zu starke Vergröſserung der eingeführten Kalkmenge scheint die Zunahme im Harn eher ungünstig beeinfluſst zu werden.

Vf. untersuchte ferner, welchen Einfluſs man auf die Kalkmenge des Harns dadurch ausüben kann, daſs man Substanzen eingiebt, die den Kalk in wl. oder in ll.

Verbb. überführen. Um den Kalk wl. zu machen, bediente sich Vf. des phosphorsauren Natrons. Durch Einführung dieses Salzes konnte beim Menschen und beim Hunde ein sehr bedeutendes Herabgehen der im Harne ausgeschiedenen Kalkmenge, selbst bis unter die Hälfte, bewirkt werden. Umgekehrt konnte nach Eingabe von Salzsäure eine bedeutende Zunahme an Kalk im Harne beobachtet werden, die um so sicherer auf die Einfuhr von Salzsäure sich beziehen liefs, als schon am 2. Tage nach dem Säuretage die Kalkzahl wieder auf die Norm zurückkehrte. Verlangsamung der Darmperistaltik (durch Opiumtinktur) vergröfsert die Kalkresorption, resp. die Menge des Kalks im Harne, ein Einfluſs von Ricinusöl (Beschleunigung der Peristaltik) auf die Ausscheidung des Kalks liefs sich dagegen nicht wahrnehmen.

Nach subkutaner Injektion von Kalk, als Acetat, bei Hunden und Kaninchen gehen nur Bruchteile davon in den Harn über, und zwar beim Kaninchen a. 25,78%, b. 34,40%, beim Hunde a. 12,0%, b. 12,90%. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 79—89. 14/11. 93. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

G. Rüdel, *Die Resorption und Ausscheidung von Kalksalzen bei rhachitischen Kindern.* Bei gleicher Ernährung ergiebt die Kalkausscheidung im Harne bei gesunden und bei rhachitischen Kindern keinen Unterschied. Auch in der Aufnahme äquivalenter Mengen von Kalksalzen verhalten sich beide gleichmäfsig. Rhachitische Kinder, deren Krankheit im Rückgang begriffen ist, scheiden sogar entweder mehr Kalk aus bei gleicher Ernährung, oder es erscheint bei Zuführung äquivalenter Mengen von Kalksalzen mehr Kalk im Harne als bei gesunden Kindern. Vf. schliefst daher weiter, dafs auch die Fähigkeit, Kalk, und zwar anorganischen, zu resorbieren, bei rhachitischen Kindern die gleiche ist, wie bei gesunden, und dafs diese Fähigkeit bei Kindern mit zurückgehender Erkrankung sogar wesentlich erhöht erscheint. Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs das Wesen der Rhachitis in einer mangelhaften Resorptionsfähigkeit des Organismus für Kalk nicht bestehen kann. Der Gedanke an mangelhafte Kalkresorption als Ursache der Rhachitis mufs endgültig fallen gelassen werden, und es gewinnt vielmehr die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, dafs es sich bei dieser Krankheit um eine (örtlich bedingte) Störung der Kalkapposition handelt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 90—100. 14/11. 93. Heidelberg. Kinderklinik von VIERORDT.) SACHSSE.

Graham Lusk, *Glykogenbildung nach Einführung verschiedener Zuckerarten.* Je 50 g Glykose, Lävulose, Rohrzucker und Maltose wurden in 150 g Wasser gelöst und von der Lsg. hungernden Meerschweinchen stündlich 10—15 ccm eingespritzt, so dafs der Vers. sich über 10 Stunden erstreckte. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das Tier 5 Stunden in Ruhe gelassen und dann getötet. Die quantitative Bestimmung des Glykogens in der Leber gab folgende Werte:

Nach 50 g Dextrose . . 3,5 g	Nach 50 g Lävulose 5,5 g
„ 50 „ Rohrzucker . 0,4 „	„ 50 „ Maltose 0,3 „

Es scheint demnach, dafs die Leberzellen nur aus Trauben- und Milchzucker Glykogen bilden können. (New-York Medical Journal 20/8. 92. Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 386. 21/11. 93.) SACHSSE.

F. Röhmann und **M. Bial**, *Einfluſs der Lymphagoga auf die diastatische Wirkung der Lymphe.* Zahlreiche Verss. beweisen, dafs anscheinend geringe Eingriffe eine Steigerung in der Zuckerbildung der Leber bewirken. Jede Störung der Zirkulation in der Leber läfst den Zuckergehalt der Leber und des Lebervenenblutes anschwellen. Die Lsg. des Glykogens in der Leberzelle wird um so schneller erfolgen, je reichlicher die Menge der Lymphe ist, welche aus dem Blute zum Lebergewebe hin abgesondert wird, und je gröfser der Gehalt an diastatischem Ferment ist, den die Lymphe aus dem Blute erhält. Die Zuckerbildung, welche in der Leber unter

dem Einfluſs von Zirkulationsstörungen auftritt, sowie der Diabetes nach der Piqûre würden sich nach dieser Hypothese erklären durch Änderung in der Lymphbildung, welche, durch nervöse Reize angeregt, zu einer Erhöhung der diastatischen Wirkung der Lymphe und dadurch zu einer gesteigerten Saccharifikation von Glykogen in der Leber führen. (PFLÜGER's Arch. **55**. 469—80. 23/6. 93. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Manfred Bial, *Die Beziehungen des diastatischen Fermentes des Blutes und der Lymphe zur Zuckerbildung in der Leber.* Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs die Angaben, welche CL. BERNARD über die postmortale Zuckerbildung in der Leber gemacht hat, in vollem Umfange aufrecht zu erhalten sind. In der Leber bildet sich nach dem Tode Zucker unter Abnahme von Glykogen. Dies kann trotz der entgegengesetzten Behauptung von SEEGEN gar nicht bezweifelt werden. Die Methoden, die SEEGEN anwendet, um nachzuweisen, daſs sich Zucker aus einem anderen Materiale als aus Glykogen bildet, sind nicht einwandsfrei. Seine Angaben, nach welchen sich Zucker aus Pepton bilden soll, beruhen, wie Vf. zeigt, auf Beobachtungsfehlern. Die Umwandlung des Glykogens in Zucker erfolgt in der Leber, wie CL. BERNARD angiebt, und ARTHUS und HUBER bewiesen haben, durch ein diastatisches Ferment. Ein Teil der vom Vf. mitgeteilten Verss. und Überlegungen weist darauf hin, daſs das diastatische Ferment der Leber identisch mit dem diastatischen Fermente des Blutes ist und vermutlich von diesem herstammt. Die Bildung von Zucker aus Glykogen schlieſst natürlich die Bildung von Zucker aus Eiweiſs in der Leber nicht aus. Daſs Zucker aus Eiweiſs im Organismus entsteht, wird heutzutage nach den Verss. von V. MERING und MINKOWSKI wohl niemand mehr bezweifeln. Die Möglichkeit, daſs sich auch in der Leber Zucker aus Eiweiſs bilden kenn, wird man also SEEGEN ohne weiteres zugeben; nur sind seine Verss. weder für eine Zuckerbildung aus Eiweiſs ausreichend beweiskräftig, noch sprechen sie gegen eine Bildung von Zucker aus Glykogen in der Leber. (PFLÜGER's Arch. **55**. 434—68. 23/11. 93. Breslau.) SACHSSE.

Dario Baldi, *Physiologische Wirkung des Hydrazins.* Vf. beschreibt die allgemeinen Erscheinungen, die nach Eingabe von Hydrazin am Frosche beobachtet werden, sowie die besondere Einw. auf das Blut, das peripherische Nervensystem etc. Auſserdem hat Vf. noch Verss. mit Tauben und mit Säugetieren angestellt. Aus den beobachteten Thatsachen lassen sich nach dem Vf. keine sicheren Schlüsse auf die Anwendung des Hydrazins in der praktischen Medizin machen. (Sep. v. Vf. 1—31.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Teich, *Das Verfahren von Babes zur Gewinnung von keimfreiem Wasser.* Das BABES'sche Verf. (**92**. II. 649) ist in Beziehung auf die chemische Veränderung des W. sanitär unbedenklich, es liefert aber nur ausnahmsweise keimfreies W. Die Verminderung der Keimzahl hält nur kurze Zeit an, worauf bald wieder eine Vermehrung der Saprophyten erfolgt. Typhusbakterien werden durch das Verf. nicht geschädigt u. nicht mit Sicherheit vollzählig aus dem W. entfernt. Choleravibrionen werden nicht allein aus dem W. gefällt, sondern auch getötet. Doch erfolgt dies sehr langsam; die Fällung und Abtötung ist noch nach 24 Stunden nicht sicher bewerkstelligt. Vf. schreibt die letztere Wirkung der aus den Dicarbonaten freiwerdenden Kohlensäure zu. (Arch. Hyg. **19**. 62—70. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

H. Schultz, *Über den Wasserkochapparat des Geheimrats Dr. Werner v. Siemens.* Die Unterss. sind mit einem der Wasserkochapparate von SIEMENS angestellt worden, und zwar gerade mit demjenigen, bei welchem die automatische Wasserzufluſsregu-

lieferung fehlt. (Ventil und Schwimmer mit Gewicht.) Der Vf. kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Die quantitative Leistung des Apparates ist abhängig von der Temperatur des zufliefsenden W. und der Gröfse der Flamme des Brenners. Bei der Steigerung des Zulaufes auf das jeweilig mögliche Maximum, welche langsamer, als die Gebrauchsanweisung angiebt, zu geschehen hat, kommt es sehr leicht zur Unterbrechung des Siedens, doch kann dieselbe durch Einübung mehr und mehr vermieden werden. (Bei einem von mir geprüften Apparate, der völlig keimfreies W. lieferte, nachdem sich die Reguliervorrichtung konstant eingestellt hatte, und in welchem das W. im Kochgefäfse 100° C. erreichte, konnte eine Unterbrechung des Siedens nicht beobachtet werden. D. Ref.) Die Gleichmäfsigkeit der Steigerung wird durch Anbringen einer Zentimeterskala am Zulaufanzeiger erhöht. Die Benutzung eines Standgefäfses für W. ist umständlich und schwierig, daher eignet sich der Apparat nur für Plätze mit Wasserleitung. Der Apparat liefert kein keimfreies Wasser. (Dieses Resultat steht im Widerspruch mit den Angaben RUBNER's u. DAVIDS' [93. II. 1041], sowie mit meinen eigenen Erfahrungen. D. Ref.) Kurze Unterbrechungen des Siedens vermehren den Keimgehalt des W. nicht andauernd. Die Erreger des Typhus und der Cholera können den Apparat, wenn das Wasser im Kochgefäfs ununterbrochen siedet, nicht lebend passieren, letztere mit Sicherheit auch dann nicht, wenn es einmal zu Unterbrechung des Siedens kommt. In den Deckel läfst man zweckmäfsig ein Thermometer ein, welches in das W. in der Nähe der Abflufsöffnung nur eben eintaucht. Dasselbe giebt dann die Temperatur des abfliefsenden W. an, sinkt dieselbe unter die Temperatur, bei der Cholera- und Typhusbacillen noch absterben, so ist der Apparat zu desinfizieren. Der Apparat ist für Zeiten von Cholera- und Typhusepidemien zu empfehlen, mufs aber von einer zuverlässigen Person in Gang gesetzt werden. (Z. Hyg. **15**. 206—28. Hyg. Inst. Rostock.) PROSKAUER.

H. Schenk, *Über die Bedeutung der Rheinvegetation für die Selbstreinigung des Rheines.* Von PETTENKOFER und seinen Schülern ist aus den Unterss. des Isarwassers bei München gefolgert worden, dafs die grünen in diesem Flusse lebenden Algen an der Selbstreinigung desselben stark beteiligt sind. Vf. weist nun am Rheinstrome nach, dafs die Masse der grünen Algen darin eine aufserordentlich geringe ist, dafs die meisten Arten nur an seichten Uferstellen oder an Punkten vorkommen, wo sie gegen die abspülende Gewalt der Strömung geschützt sind. Dabei ist auch der Bestand an Arten in den einzelnen Teilen des Jahres sehr ungleich. Was man eigentlich vermuten sollte, dafs die Algen in gröfserer Menge dort vorkommen, wo Verunreinigungen im W. sich befinden, ist nicht der Fall, dort überwiegt vielmehr die Bakterienvegetation. Beggiatoa alba, zu gewissen Zeiten auch Cladothrix dichotoma und die Saprolegniacee Leptomitus lactans überziehen den Grund mit dicken, schleimigen Rasen. Diese Vegetation findet sich nur an verunreinigten Stellen des Rheines und reicht genau wie diejenige der Algen nicht allzu tief und demnach nur in der Nähe des Ufers. Eine Verallgemeinerung von Sätzen, wie derjenige, dafs die grünen Algen mit einen Hauptanteil an der Selbstreinigung hätten, darf daher nicht für alle Flufsläufe gelten, sondern es ist von Fall zu Fall in erster Linie die Zus. der Vegetation zu beachten, ehe ein Urteil gefällt werden darf. (C.-Bl. f. allgem. Gesundh.-Pflege 1893; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **14**. 469—70.) PROSKAUER.

P. Siedler, *Reinigung des Trinkwassers.* Vf. bespricht diejenigen Reinigungsverff., die sich auf die Verwendung metallischen Eisens gründen. Schon seit langer Zeit legt man in Brunnen eiserne Nägel, wodurch sich nach LERCH nach einigen Tagen ein brauner Nd. bildet, der Fe, SiO_2, CaO, P_2O_5, MgO und organische Substanzen enthält. Derart gereinigtes W. enthält leider oft Nitrite. In Schiffen hält man Trinkwasser in eisernen Behältern, um es frisch zu erhalten. Zur Reinigung im Grofsen nach dem bekannten ANDERSON-Verf. benutzt man Eisenspäne und Luft.

Vf. wies (**92**. I. 823) früher auf die reinigende Wirkung des $FeCO_3$ hin. Neuerdings reinigt die Stanley Electric Company in Philadelphia W. durch Fe. Das W. wird durch einen Elektrolysator geleitet, dessen negative Elektroden aus Kohleplatten, und dessen positive Elektroden aus Eisenplatten bestehen. Der Strom entwickelt O, greift das Fe an, und dieses scheidet sich als $Fe(OH)_2$ aus, das im frisch gefällten Zustande mit der organ. Substanz eine unl. Verb. eingehen soll. Man nimmt entweder an, daſs das $Fe(OH)_2$ unter O-Verlust die organ. Substanz oxydiere, oder daſs Fe, bezw. FeO dem Trinkwasser und den darin enthaltenen Organismen O entziehe, so daſs die O-bedürftigen Organismen absterben und niederfallen. Vf. möchte die Annahme einer Desoxydation frisch gefällten $Fe(OH)_2$ durch die organ. Substanz des Trinkwassers als völlig unerwiesen verwerfen und erwartet von weiteren Verss. Aufklärung über den Chemismus der Eisenwirkung. (Apoth.-Ztg. **8**. 559—60.) HEFELMANN.

K. B. Lehmann, *Nachträge zu meinen „Hygienischen Untersuchungen über Bleichromat"* (**93**. I. 1036). Vf. hat durch jüngst angestellte Tierverss. dargethan, daſs das Bleichromat keine akute Bleivergiftung hervorzurufen im stande ist. Dagegen haben, übereinstimmend mit seinen früheren (l. c.) Angaben, SCHUCHARDT u. WEHLING („Das Chromblei in seiner hygienischen Bedeutung für die Industrie", Festnummer Corresp.-Bl. ärztl. Ver. Thüringen, Mai 1893) Beobachtungen über chronische Bleichromaterkrankungen am Menschen mitgeteilt. Zum Färben gewöhnlicher Buntpapiersorten findet Bleichromat keine Verwendung mehr, sondern nur zur Herstellung gemusterter Papiere mit der chromolithographischen Presse. Es ist somit weder für die Arbeiter, noch Konsumenten dieser Papiere eine Gefahr vorhanden, wenn erstere nur halbwegs sauber und sorgfältig mit der Farbe umgehen. Es genügt also, das Bleichromat zur Färbung von Gespinnsten und Geweben zu verbieten. Für Spielwaren und Papier reichen die bestehenden Vorschriften aus. Die Fabrikinspektion muſs das Chromblei wie ein Gift behandeln, das nicht zur Verstäubung in den Arbeitsräumen gelangen darf. (Arch. Hyg. **19**. 115—18. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSK.

Hoffmann, *Die Krankheiten der Arbeiter in Teer- und Paraffinfabriken in polizeilich-medizinischer Hinsicht.* Die spezifischen Krankheiten in diesen Fabriken sind sehr viel seltener geworden und treten fast nur noch in milden Formen auf. Einen groſsen Einfluſs auf die häufigeren oder selteneren Erkrankungen hat die Beschaffenheit des zu verarbeitenden Materials. Auf das gesamte Personal berechnet, betrug nach dem Vf. die Zahl der spezifischen Erkrankungen 1,5%, während die durchschnittliche Lebensdauer der Arbeiter in genannten Fabriken nach GROTOWSKY 46 Jahre 3 Monate beträgt. Auſser den sich entwickelnden giftigen Gasen, die sowohl zu allgemeinen Intoxikationen, als auch besonders zu Augenentzündungen Anlaſs geben können (geschwefelte KW-stoffe), ist es vor allem die Teer- und Paraffinkrätze, die ein erhebliches hygienisches Interesse beansprucht. Die Ursache der Paraffinkrätze, einer spezifischen Dermatitis, die fast nur die Arbeiter an der Presse und im Krystallisationsraum befällt, ist in den sogen. „Dunkelölen" und wahrscheinlich in dem darin enthaltenen Kreosot zu erblicken. Sowohl die Krätze, wie die Augenentzündungen scheinen eine gewisse individuelle Disposition der Haut, resp. der Bindehäute vorauszusetzen. (Viertelj. gerichtl. Med. [3.] **5**. Heft 2; **6**. Hett 1; Hyg. Rundsch. **3**. 891—92.) PROSKAUER.

M. W. Nencki, *Über die Anwendung des Teers in der Desinfektionspraxis.* Es wird empfohlen, die Ausleerungen Cholerakranker unmittelbar am Krankenbette zu desinfizieren; der Inhalt der Senkgruben ist schwieriger zu desinfizieren, da die Desinfektionsmittel schwierig die Massen durchdringen. Vf. hat Desinfektionsverss. mit alkal. Teerlsg. (5 Tle. Tannenteer, 1 Tl. Ätznatron) und mit Holzessig (6% Essigs. enthaltend) angestellt. Die erstere Lsg. zeigte sich von energischerer Wirkung als der letztere. 10 g der Teerlsg. (3%ig.) mit 100 g Choleraausleerungen führten inner-

halb 2 Min. eine völlige Desinfektion herbei, ein Resultat, das erst von 100 g Holzessig erreicht wurde.

Man soll für die Praxis eine 25%ig. alkalische Teerlsg. benutzen, von der man 14 Tle. auf 100 Tle. Ausleerungen nimmt (1 : 7). Zur Desinfektion von Fufsböden, Wänden etc. kann man sich mit schwächeren Lsgg. begnügen. Um in einer Stunde Senkgruben zu desinfizieren, müssen auf 4 Teile Inhalt 1 Teil der 25%ig. Lsg. genommen werden.

Typhusbacillen können sich in Fäkalmassen bis zu einem Jahre lebensfähig erhalten, weshalb gerade bei dieser Krankheit eine sofortige Desinfektion der Ausleerungen vorzunehmen ist. Hier gelten oben genannte Vorschriften gleichfalls. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 708—10.) PROSKAUER.

A. Pfuhl, *Zur Wirkung des Saprols.* Die Prüfung des Vfs. bezog sich auf die unter der Bezeichnung „Saprol A u. B" in den Handel gebrachten Marken. Dieselben erwiesen sich als starke Antiseptica, welche im Verhältnis von 1 : 100 zersetzungsfähige Fll. keimfrei zu erhalten, bezw. keimfrei zu machen vermögen. Bei festen und festweichen Fäulnisstoffen reicht es dagegen nicht aus; nur bei kleinen Mengen derselben wirkt es in der Regel keimtötend, gröfseren gegenüber läfst es auch bei weit höherem prozentuarischen Zusatz im Stiche, da es nur in den oberflächlichen Schichten derselben verhältnismäfsig langsam Wachstumshemmung, allenfalls auch Abtötung der Keime bewirkt. Milzbrandsporen tötet das Saprol nur in Substanz, nicht aber von der Oberfläche von Fll. aus; bei letzterer Anwendungsweise werden nur die Vegetationsformen pathogener Mikroorganismen von dem Saprol innerhalb weniger Stunden bis Tage sicher vernichtet.

Das Saprol besitzt eine ausgesprochene desodorisierende Kraft, und zwar ist das Saprol B dem Präparat A in dieser Beziehung bedeutend überlegen. Doch hält diese Fähigkeit nur eine gewisse Zeit an, und es bedarf eines regelmäfsigen (8—14-tägigen) nachträglichen Zusatzes des Mittels, um dauernd eine gröfsere Menge Fäkalien nahezu geruchfrei zu machen. Zur Desinfektion der Fäzes einer Person dürften im Monat 300—500 ccm Saprol ausreichend sein, da aber das Mittel in festweichen Substraten nicht genügend in die Tiefe dringt, bedarf es ferner der mechanischen Verteilung desselben, um im Grofsen einen einigermafsen sicheren Erfolg zu erzielen. Deshalb erscheint es zu einer völligen Desinfektion, bezw. Sterilisierung von Senkgruben, Tonnen etc. nicht geeignet und besitzt keinen gröfseren Wert, als die bisher zu diesem Zwecke benutzten Antiseptica. Ungünstige Nebenwirkungen des Saprols, besondere Giftigkeit, Ätzwirkungen u. dgl. haben sich bei des Vfs. Versuchen nicht herausgestellt. Eine besondere Feuergefährlichkeit besitzt das Saprol nicht; doch ist dieselbe in der Praxis eine entschieden gröfsere, als bei anderen brennbaren Desinfizienzien, die vermöge ihrer höheren D. bald von der Oberfläche der Massen in die Tiefe sinken.

Verss. im Grofsen, die vom Vf. angestellt worden waren, zeigten, dafs das Saprol immer nur dann seine desodorisierende Eigenschaft entfaltete, wenn es die seiner Einw. unterworfenen Massen in einer gleichmäfsigen zusammenhängenden Schicht bedeckt. Dies kann häufig nur entweder durch Eindringen von W. in die vorher entleerten Senkgruben etc. geschehen, oder es ist in die teilweise gefüllten Behälter so viel W. nachträglich hineinzugiefsen, dafs keine festen Massen mehr aus dem Niveau der Fl. hervorragen. Auch für die Desinfektion sind die besprochenen Verhältnisse von Wichtigkeit, da die hier in Frage kommenden Typhus- und Choleraentleerungen nur unter der Bedingung binnen wenigen Stunden mit Sicherheit unschädlich gemacht werden, wenn sie sofort unter die Oberfläche der saprolhaltigen Fl. gelangen. Vf. empfiehlt, solche Ausleerungen unmittelbar in den für sie benutzten Gefäfsen (Steckbecken, Nachtstühlen u. dgl.) zu desinfizieren und sich nicht auf das

Suchen von keimtötenden Agenzien für gröfsere Behälter zu verlegen. Das Saprol besitze in der Prophylaxe gegen gewisse Infektionskrankheiten, wie Cholera, im Kleinen angewandt, noch den Vorteil, dafs es die Verschleppung der Keime durch Fliegen verhindere. (Z. Hyg. **15**. 192—205. 30/10. [11/6.] 93. Hannover.) PROSKAUER.

Balland, *Innere Temperatur des Brotes beim Austritt aus dem Backofen.* Die Temperatur der Brotkrume erreicht während des Backens meist 100—102°, die der Rinde ist weit höher. (C. r. **117**. 519—21. [16/10.* 93.].) SACHSSE.

Aimé Girard, *Über die Temperatur des Brotbackens.* Vf. bemerkt berichtigend (vorst. Ref.), dafs nicht nur in einigen, sondern in allen Fällen bei zufriedenstellendem Backen die Temperatur von 101° an einem Maximalthermometer, welches in die Brotmasse eingebettet war, beobachtet wurde. (C. r. **117**. II. 584. [30/10.* 93.].) FROMM.

A. M. Villon, *Chemische Brotbereitung.* Statt der Zusätze zur Brotmasse, welche bisher empfohlen wurden, um die Fermentation des Brotes zu umgehen, empfiehlt Vf., die Brotmasse in einem geschlossenen Cylinder, welcher mit einem Rührer versehen ist, der Einw. von CO_2 unter Druck auszusetzen. Die Kohlensäure wird aus einer Bombe mit flüssiger CO_2 entwickelt. Das so fabrizierte Brot schmeckt nach Vf. vorzüglich. Die Fabrikationsmethode wird den Feldbäckereien lebhaft empfohlen, weil das Brot schnell fertig gestellt sein kann. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 730—32. 5/11. 93.) FROMM.

W. Ebstein, *Vorschriften zur Herstellung eiweifsreichen Brotes im eigenen Hause.* Für ein Weizenbrot von etwa 27,5% Eiweifs in der Trockensubstanz soll man nehmen: 600 g Weizenmehl, 150 g Aleuronat, 20 g Hefe, 500 ccm Milch, 5,5 g NaCl und 1 g Zucker. Den Fettgehalt kann man durch Zugabe von 50 g Butter auf 500 g Teigmasse erhöhen. Für ein Roggenbrot mit 27,5% Eiweifs: 1200 g Roggenmehl, 300 g Aleuronat, 30 g Sauerteig, 12 g NaCl, 1,5 l laues W. Für Weizenbrot mit 50% Eiweifs: 250 g Aleuronat, 250 g Weizenmehl, 350 g Milch, 40 g Hefe, 4 g NaCl, 1 g Zucker und das Weifse von zwei Eiern — oder 200 g Aleuronat, 200 g Weizenmehl, 125 g Butter, 1 Theelöffel voll NaCl und 20 g Backpulver. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 18; Hyg. Rundsch. **3**. 837.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Mehl und Brot mit besonderer Berücksichtigung der gegenwärtig in Deutschland üblichen Brotkost.* Vf. beschreibt seine zum Teil in Gemeinschaft mit Schülern ausgeführten Arbeiten ausführlich (**93**. II. 1020). Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem *Zermahlungsgrad* u. mit dem *Unkrautgehalt.* Der Feinheitsgrad wurde durch ein Sieb verschiedener Maschenweite bestimmt, die Fraktionen erhielten folgende Bezeichnungen:

Maschenweite	Name der Fraktion	Maschenweite	Name der Fraktion
4—2 mm	A (Grobschrot)	0,7—0,5 mm	D (Grobmehl)
2—1,25 mm	B (Mittelschrot)	0,5—0,2 mm	E (Mittelmehl)
1,25—0,7 mm	C (Feinschrot)	unter 0,2 mm	F (Feinmehl)

In Tabellen werden die Resultate, welche bei den Bestimmungen mit deutschen Mehlen erhalten wurden, einzeln aufgeführt. Da mit der Feinheit der Zerkleinerung auch die Ausnutzbarkeit seitens des Organismus zunimmt, so geht aus den Resultaten hervor, dafs die meisten Mehle unserer Kunstmühlen der physiologischen Anforderung entsprechen. Die Prodd. der Landmühlen (Flachmühlen) sind meist etwas reicher an gröberen Bestandteilen.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem Gehalt der deutschen Brotfrucht und des Brotes an Schmutz und Unkraut u. mit den Methoden ihres Nachweises. Auch hier sind die Resultate in sieben grofsen Tabellen geordnet. Als hauptsächlichstes Ergebnis stellt Vf. hin, dafs die fast durchweg ungenügend gereinigten Schrotbrote

der norddeutschen Landbezirke nicht nur ekelhafte und minderwertige, sondern auch intensiv giftige Bestandteile in bedeutender, stellenweise in sehr bedenklicher Menge enthalten. Eine staatliche Beaufsichtigung des Brotes in Schrotbrot konsumierenden Bezirken wird als wünschenswert bezeichnet. Ein Getreide oder Mehl mit mehr als 0,5% Unkraut ist als schlecht gereinigt zu beanstanden. Ein Radengehalt von 0,5% ab und ein Mutterkorngehalt von 0,2% ab lassen das Mehl sogar als gesundheitsschädlich erscheinen. (Arch. Hyg. **19**. 71—114. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSK.

F. Niemann, *Über die Abspaltung von Kohlensäure, Merkaptan und Schwefelwasserstoff beim Kochen einiger animalischen und vegetabilischen Nahrungsmittel.* Beim Kochen vegetabilischer Nahrungsmittel schwankt die frei gewordene CO_2-Menge zwischen 0,084—0,244 g für 500 g frische Substanz. Aufgeklärt ist noch nicht, aus welchen Bestandteilen die Abspaltung von CO_2 vor sich geht. H_2S wird von einigen Vegetabilien nur in Spuren, von anderen in bestimmbaren Quantitäten abgegeben; seine Abstammung von den Eiweifskörpern ist unzweifelhaft. Vielleicht ist das „krystallinische Eiweifs" die Quelle hierfür. Neben H_2S tritt stets Merkaptan in wechselnden Mengen auf.

Wie bei den Vegetabilien, so ist auch bei den animalischen Nahrungsmitteln die Schwankung unter den Mengen der abspaltbaren CO_2 eine geringe; am gröfsten war ihre Menge beim Kochen von Hühnereiern, am geringsten beim Hummerfleisch. Die Entwicklung von H_2S und Merkaptan beim Kochen von Fleischarten scheint sich auf das Fleisch von kaltblütigen Vertebraten und einige Avertebraten zu beschränken (vgl. auch **93**. II. 536). (Arch. Hyg. **19**. 126—35, Hyg. Institut. Berlin.) PROSKAUER.

M. Rubner, *Über das Vorkommen von Merkaptan.* Nach gemeinsam mit F. NIEMANN u. STAGNITTA-BALISTRERI ausgeführten Verss. (**93**. II. 536). Vf. schildert die bekannten qualitativen Rkk., welche zum Nachweis der Merkaptane dienen können. Zur quantitativen Best. derselben wird die Absorption durch Bleilsg. empfohlen; dieselbe hat aufserdem den grofsen Vorteil, dafs man das Vorhandensein von Merkaptan an der charakteristischen Farbe seiner Bleiverb. erkennt, dafs man ferner beurteilen kann, ob nicht bei der Zerlegung des $Hg(CN)_2$-Nd. mit HCl, nach Absorption des Merkaptans durch dieses, sich ein Fehler einschleicht, und endlich, dafs man durch Bestimmen des Pb-Gehaltes die Reinheit des Bleimerkaptids feststellen kann. Wenn man quantitative Bestimmungen der Merkaptane machen will, ist unbedingt die Angabe notwendig, welche Konzentration, und welche Menge von Bleilsg. Anwendung gefunden hat. Je kleiner die Mengen, desto ungenauer die Bestimmung, je gröfser, desto schärfer wird sie. Selbst bei 0,2 g wurden nur 71% davon wiedergefunden. Um die Fehler, welche durch die Löslichkeit des Bleimerkaptids bedingt sind, zu eliminieren, hat Vf. eine Korrektur für das gel. Merkaptid eingeführt.

Die aus Käse, reinem Caseïn, Gelatine, Hühnereiweifs und faulem Fleisch durch schm. Alkali erhaltenen Merkaptane bestanden überwiegend aus Methylmerkaptan. Die Ergebnisse der Schmelzung lassen bei den verschiedenartigen Stoffen tierischer Herkunft sehr ungleiche Merkaptanmengen auffinden; der verschiedene innere Bau in den Eiweifsstoffen giebt sich also auch bei diesem etwas gewaltsamen Mittel der Spaltung zu erkennen. Vf. bezeichnet die Feststellung des Merkaptangehaltes als eine wertvolle Bereicherung zur Charakterisierung tierischer Substanzen. So z. B. gab:

Reines Caseïn	0,227% CH_3SH
Eiereiweifs	0,227 „ „
Serum	0,580 „ „
Pepton WITTE	0,274 „ „
Leim	0,050 „ „
Fibrin	Spur
Keratin	fast 0

Auch aus eiweifsfreien, S- und N-haltigen Stoffen kann Merkaptan gebildet werden. Fleischextrakt (LIEBIG) giebt beim Schmelzen mit Kali 0,173% der Trockensubstanz als CH_3HS ab. $^1/_6$ der Gesamtmenge des aus Muskelfleisch in dieser Weise entwickelten Merkaptans fällt auf die Fleischextraktivstoffe, $^5/_6$ auf die Eiweifskörper. Bemerkenswert ist, dafs die an S reichen Haare neben H_2S nur Spuren von Merkaptanen lieferten; ungemein wenig Merkaptan gab Fibrin, am reichsten an abspaltbaren Merkaptangruppen erscheinen Eidotter und Fleischextrakt, obwohl die Menge des Schwefelgehaltes in Prozenten bei beiden eine geringe ist. Von den pflanzlichen Nahrungsmitteln gaben alle wenigstens kleine Mengen von Merkaptan, erheblichere Quantitäten nur Blumenkohl, Teltowerrübchen und Wirsingkohl.

Wie NIEMANN und STAGNITTA fanden (s. a. vorstehendes Referat), findet die Abspaltung des Merkaptans schon beim Erhitzen auf niedrigere Temperaturen statt, ebenso auch bei der trockenen Destillation. Das Merkaptanvorkommen im Harn ist bekannt; desgleichen läfst sich aus Schimmelpilzen, Hefen, Bakterien Merkaptan abspalten. Bei der Fäulnis werden mitunter gröfsere Mengen Merkaptan gebildet, als beim Schmelzen mit Kali. Die Reihenfolge in der Menge des bei der Fäulnis innerhalb zweier Monate frei werdenden CH_3HS ist bei den Organen folgende: Fleisch, Hirn, Niere, Blut, Leber. Hieraus ergiebt sich, dafs man aus der Quantität des präformierten Merkaptans noch nicht auf die Menge des bei der spontanen Fäulnis frei werdenden Merkaptans schliefsen darf.

Schliefslich weist Vf. darauf hin, dafs man aus einer Bräunung oder Schwärzung von Bleipapier, welches man in die Luft der Kulturkolben hinein gehängt hat, nur den Schlufs ziehen darf, dafs flüchtige S-Verbb. vorhanden sind; es kann H_2S, Merkaptan oder ein Gemenge beider vorhanden sein, zumeist aber handelt es sich um H_2S. Unbeeinflufst von Merkaptanen bleiben, wie FROMME (**91**. II. 180) gezeigt hat, die organischen Eisenverbb., welche also nur H_2S absorbieren. Sind diese zugegen, und färbt sich ein Bleipapier in der Atmosphäre der Kulturen braun, so ist diese Bräunung nur auf die Merkaptane zu beziehen. (Arch. Hyg. **19**. 136—93. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. Kremla, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte.* Die Fruchtsäfte wurden im Laboratorium durch Auspressen reifer Früchte gewonnen und folgende Resultate wurden bei der Analyse erhalten:

Zahl der Analysen	Kirschen	Johannisbeeren	Stachelbeeren	Preifselbeeren	Weinapfel	Melonen
	12	9	1	1	1	1
$D^{17,5}$	1,0639—1,1023	1,0400—1,0644	1,0355	1,0462	1,0653	1,0387
	Gramm im Liter					
Extrakt nach BALLING	166,0—266,8	103,0—167,1	91,1	119,0	169,5	99,5
Säure als Äpfelsäure berechn.	3,13—7,32	21,2—33,8	13,1	22,7	11,07	1,73
Reduzierender Zucker als Invertzucker	100,6—172,6	48,5—86,8	59,7	74,5	104,1	41,4
Stickstoff	—	0,248—0,711	0,098	—	—	
Asche	—	3,56—7,58	2,68	2,44	—	
K_2O	—	2,128—2,549	—	1,192	—	
CaO	—	0,206—1,230	—	0,270	—	
MgO	—	0,106	—	0,126	—	
P_2O_5	—	0,229—0,501	—	0,099	—	

Schwarze Kirschen haben weit gröfseren Gehalt an Extrakt und Zucker als rote, und die Säfte stehen den Traubenmosten nahe. Johannisbeersäfte enthalten mehr Kali und geben eine gröfsere Menge an Phosphorsäure ärmeren Asche als Traubensäfte. Im Preifselbeersaft fand auch der Vf. *Benzoësäure* und konnte dieselbe in Substanz daraus gewinnen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 365—70. Chemisch-physiol. Versuchsstation in Klosterneuburg.) BODLÄNDER.

A. E. Wright, *Die teilweise Entkalkung der Milch.* Nach BUNGE enthält Kuhmilch sechsmal soviel Kalk als Muttermilch. Ferner ist erwiesen, dafs die Milch unter Einw. von Säuren zu weit weniger derben Klumpen gerinnt, als unter Einw. des Labferments. ARTHUS und PAGÈS fanden nun, dafs eine Ca-freie Milch durch Labzusatz nicht mehr gerinnt, und dafs, je höher der Ca-Gehalt der Milch ist, um so derber die auf Labzusatz erzeugten Gerinnsel werden. Vf. rät nun, um die Milch für kleine Kinder und Magenkranke leichter verdaulich zu machen, dieselbe durch Zusatz von *Natriumcitrat* teilweise zu entkalken. Setzt man Na-Citrat im Verhältnis 1 : 200 der Milch zu, so wird die Labgerinnung völlig verhindert, ohne dafs die Milch einen erheblichen Beigeschmack erhält. Derart entkalkte Milch nennt Vf. „humanisierte Milch". Handelt es sich nur darum, der Kuhmilch ein frauenmilchartiges Gerinnen zu verleihen, so genügt schon ein Zusatz von Milchzucker. (Apoth.-Ztg. **8**. 561.) HEFELMANN.

L. L. van Slyke, *Sind mit Kupferlösung besprengte Trauben gesundheitsschädlich?* Aus Veranlassung einer Konfiskation solcher besprengter Trauben durch die Gesundheitspolizei in New-York hat Vf. aus denselben Weinbergen vier Proben Trauben, die mit der gröfsten Menge Kupferlösung bedeckt zu sein schienen, der Unters. unterworfen. In allen Fällen war beim makroskopischen Betrachten mehr Kupfer an den Stengeln als an den Beeren zu entdecken. Vf. kam zu folgenden Schlüssen: Während die an den Beeren gefundene Kupfermenge konstant war, schwankte dieselbe an den Stengeln ziemlich bedeutend. Die Ärzte verordnen 0,015—0,03 g Kupfersulfat als Tonicum oder Adstringens. Um diese Menge Kupfer zu sich zu nehmen, müfsten $7^1/_2$—10 Pfd. Beeren, einschliefslich der Schalen, oder $1^1/_4$—10 Pfd. Beeren u. Stengel verzehrt werden. Da die Stengel wie die Schalen nur in seltenen Fällen gegessen werden, dürfte eine Vergiftung durch solche Trauben völlig ausgeschlossen sein. Selbst um nur eine leicht adstringierende Wirkung hervorzurufen, müfsten so grofse Mengen von Beeren einschliefslich der Schalen verzehrt werden, dafs schon lange, ehe das Kupfer einwirken könnte, die im Übermafs genossenen Trauben an und für sich schon eine Schädigung der Gesundheit herbeiführen würden. (New-York, Agricultural Experim. Station 1891. 401—3; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 753—55. November 1893.) SACHSSE.

J. Reszler, *Fälschung von Futtermitteln.* Reisfuttermehl enthält bekanntlich 12% Eiweifs und 12% Fett. In verfälschten Proben fanden sich nur 6—10,5% Eiweifs und 3,3—8,8% Fett, in anderen 36—41% Asche, hauptsächlich $CaCO_3$. (Rev. intern. falsific. **7**. 37.) HEFELMANN.

de Molinari, *Fälschungen in Belgien. Cichorie* war mit erdigen Stoffen beschwert. — *Branntwein* erwies sich als Artefakt. — *Mostrich* war mit Mehl verfälscht. — Im *Buchweizenmehl* fanden sich fremde Mehle. — *Butter* zeigte Margarinegehalt. — *Milch* war mit viel W. gestreckt u. mit Borax versetzt worden. Über die geeignete Marktkontrolle, ferner über Konservierung und Nachweis von Konservierungsmitteln bringt Vf. nichts Neues. — Zum Nachweis von Alaun im *Brot* empfiehlt Vf. das bekannte Blauholzverf. von HORSELEY. — *Schwamm* war mit 20% Sand und Salz beschwert. — Ein *Antikesselsteinmittel* ergab sich als unreine Soda. — *Marseiller Seife,*

welche nur 45% W. enthalten soll, hatte 55 u. 57% W. (Rev. intern. falsific. **7**. 37—38. Lüttich. Staatslaboratorium.) HEFELMANN.

A. Petermann, *Bericht über Fälschungen im Jahre 1892*. Abfälle von der Darst. raffinierten *Salpeters* enthielten 14,65% Nitrat-N und 21,96% K_2O. Dieses Gemisch von $NaNO_3$ und KNO_3, das nur wenig Alkalichloride und Alkalisulfate führt, ist ein wertvolles Düngemittel. — Bei der Unters. von *Thomasschlackenmehl* auf betrügerischen Zusatz von Mineralphosphaten bestimmt Vf. zunächst das Volumgewicht, die scheinbare Dichte, die Korngröfse, die Rk. u. das in Säuren unl. Schlackenmehl enthält 0,3—1,05% in Säure Unl., Lütticher Phosphat dagegen 5—25%. Schlackenmehl enthält ferner nur Spuren von $CaCO_3$ u. kein F, während die Mineralphosphate stets viel $CaCO_3$ und stets auch F führen. Endlich kann auch die Ggw. von J, das die rohen Lütticher Phosphate enthalten, wichtig für die Beurteilung werden; stark getrocknete, gemahlene Erdphosphate enthalten jedoch kein J mehr. — *Rauchschädigungen von Pflanzen* durch Industrieabgabe waren durch erhöhten SO_3-Gehalt der Asche u. durch die Ggw. von As leicht kenntlich. — *Honig* zeigte 13,89—16,93% W., 85,97—82,93% Honigzucker, 0,04—0,06% Unl. und 0,06—0,10% Asche. — *Leinkuchen*, der schwere Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, bestand gröfstenteils aus Ricinusölkuchen, der bekanntlich ein zumal im Pericarp aufgespeichertes giftiges Prinzip enthält. — *Preſshefe* war stark mit Stärke verfälscht und reich an Schimmelpilzen. — *Genièvre* (Wachholderbranntwein) enthielt viel Aldehyd u. Fuselöl. — *Phosphorzündhölzer*, welche nach dem Gesetz nicht mehr als 8—10% gelben P enthalten dürfen, zeigten vielfach 10—29,4% gelben P. (Rev. intern. falsific. **7**. 39—40. Gembloux. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Fälschung *von Kleien*. Als Fälschungsmittel dienen in Frankreich gemahlene Reisschalen, von denen 100 kg nur 2 fr. wert sind, während sie den Landwirten für 12—15 fr. verkauft werden. (Rev. intern. falsific. **7**. 40.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich. Brotfälschung*. Um Gebäck aus schlechtem Mehle künstlich gutes Aussehen und Geschmack zu verleihen, vermahlen einige Bäcker das Mehl mit Kreidepulver, Mg-Silikaten oder $BaSO_4$. (Rev. intern. falsific. **7**. 40.) HEFELM.

L. Schols und **Schöpp**, *Fälschungen in Holland. Milch* kam gewässert und partiell entrahmt auf den Markt. — *Butter* zeigte über 20% Nichtfett; in 8 Fällen bestand sie lediglich aus Margarine. — *Mehle* erwiesen sich als frei von mineralischen Füllstoffen, Alaun und Mutterkorn. Als Gerstenmehl wurde Kartoffelstärke verkauft. — *Brot* war nicht zu beanstanden. — *Konserven* enthielten bis 32 mg Cu pro 100 g. — *Geräucherte Wurst* war mit viel Mehl verfälscht und verdorben. — *Pfeffer* ergab Zusätze von Mineralstoffen und fremder Stärke. — In *Safran* fand man fremde Mineralstoffe und Calendulablüten. — *Fruchtsäfte*. Himbeersirup erwies sich als Artefakt, ein anderer war mit Anilin gefärbt. — *Limonade* war künstlich gefärbt u. enthielt Spuren von Metallen. — *Mineralwässer* zeigten geringeren oder gröfseren Cu-Gehalt. — *Bayrisches Exportbier* war mit Salicylsäure konserviert. — Spuren von As fanden sich in *Buntpapier* u. *Cretonne*. — *Küchengeschirre* hatten Pb-haltige Glasur. (Rev. intern. falsific. **7**. 41—42. Maastricht.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Verfälschte Soda*. Dieselbe enthielt 10% Na_2CO_3 und 90% Na_2SO_4. (Rev. intern. falsific. **7**. 42. Amsterdam.) HEFELMANN.

E. Späth, *Verfälschungen von Gewürzen*. Gemahlene *Nelken* enthielten neben Nelkenstielen und Piment häufig *Santelholz*, das man dem geringeren Pulver aus Sansibar-Bourbon-Nelken zusetzt, um ihm das Aussehen der gesuchten Amboinanelken zu verleihen, oder um Zusätze von Piment und erschöpften Nelken zu ver-

decken. In Nelkenpulver wurden 20—30% Santelholz ermittelt, auch im *Zimtpulver* wurde hier und da Santelholz nachgewiesen. (Forschungsber. üb. Lebensm. **1**. 23—24. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Über Patentbrotöl.* Mit dem Namen Brotöl bezeichnen die Bäcker Öle, die zum Ausstreichen der Backbleche benutzt werden. Zu diesem Zwecke verwendet man Schmalzbutter, Schweineschmalz und Olivenöl, auch wohl Leinöl und Mohnöl erster Pressung. Unter der Bezeichnung Patentbrotöl hatte ein sächsischer Händler ein Öl verkauft, das er als amerikanisches Palmöl deklariert u. u. a. auch als Speiseöl empfohlen hatte. Das Öl erwies sich bei der Analyse als ein Mineralöl, gewöhnliches Maschinenschmieröl. Durch den Genuſs von Backwaren, die mit diesem für den Menschen völlig unresorbierbaren Öle hergestellt worden waren, wurden in 3 Fällen bei einer gröſseren Zahl von Personen schwere Erkrankungen herbeigeführt. (Die Verwendung des Öles wurde durch Bekanntmachung des Dresdener Stadtrats vom 10. Oktober 1893 verboten. D. Ref.) — Im Anschluſs an vorliegenden Fall wird auf einen ziemlich verbreiteten Unfug im Handel mit Fetten und Ölen hingewiesen, der darin besteht, daſs man z. B. Gemische von tierischen Fetten mit Pflanzenölen unter nichtssagenden, unverbindlichen Namen, wie Prima-Speisefett, feilbietet, worunter das Publikum allgemein Prima-Schweinefett versteht. Genau so liegen die Verhältnisse bei den Speiseölen. Es wird daher im hygienischen und vermögensrechtlichen Interesse des Konsumenten strenge Deklaration aller Nahrungsmittel gefordert. (Pharm. Centr.-H. [NF.] **14**. 405—6. Sep. v. Vf. Dresden. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

Paul Wagner, *Gründüngung oder Stallmistdüngung.* J. KÜHN hat kürzlich eine Abhandlung veröffentlicht (vgl. **93**. I. 1087), deren Kernpunkt in der Behauptung und dem rechnerisch versuchten Nachweis liegt, daſs die Gründüngung auf besseren Böden als ein wirtschaftlicher Fehler zu bezeichnen sei, weil bei dem Verfüttern der Pflanzen durch die tierische Produktion und den dabei erzielten Stalldünger eine ungleich höhere Rente sich erzielen lasse, als durch ihre Verwendung als Gründüngung. Vf. bestreitet dies und hält es unter ausführlicher Motivierung seiner Ansicht für durchaus unrichtig, die Gründüngung für bessere Böden ganz allgemein als die relativ teuerste Stickstoffquelle zu bezeichnen und sie deshalb zu verwerfen. Bei der Begründung seiner Ansicht macht KÜHN die Voraussetzung, daſs der Gründüngungsstickstoff keinen höheren Wert habe, als der Stallmiststickstoff, dieser aber dem Wirkungswert des Ammoniakstickstoffs entweder völlig an die Seite gestellt werden könne, oder doch mindestens 80% desselben betrage. Vf. zeigt, daſs nach seinen Unterss. diese Voraussetzung falsch sei, womit die Grundlage falle, auf welche KÜHN seine Lehre gestützt habe. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**. 137—40. 11/10. 93. 145—50. 18/10. 93.) SACHSSE.

S. Jentys, *Assimilierbarkeit des Miststickstoffs.* Um die langsame Zers. der N-verbb. fester tierischer Exkremente zu beweisen, stellte Vf. Topfversuche an, bei denen die Wirkung einer ganzen oder teilweisen Mineralstoffdüngung, die den N als Chilesalpeter enthielt, mit der Wirkung von Pferdemist verglichen wurde. (Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie, Nov. 1892; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 778. Nov. 1893.) SACHSSE.

E. Fricke, E. Haselhoff und **J. König**, *Die Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers bei der Berieselung.* Die Unterss. bezwecken, die Veränderungen

und Wirkungen eines und desselben W. bei verschiedenen Bodenarten festzustellen. Da diese Bedingungen unter natürlichen Verhältnissen nicht vorhanden sind, so haben Vff. künstliche Verhältnisse geschaffen, indem sie Kästen mit den vier Bodenarten: Sand-, Lehm-, Kalk- und Moorboden füllten und bei diesen das gleiche W., Leitungswasser der Stadt Münster, prüften. Die Kästen waren aus Steinen gemauert und mit Cement wasserdicht gemacht. Die Höhe betrug 1,6 m, die Länge 3,00 m, die Breite 1,23 m im Lichten. Sie wurden erst 1 m tief mit Kies, bez. feinem Sande beschickt und darauf je 0,5 m der betreffenden Bodenart geschichtet. Die Unters. der Drainwässer war durch Anbringung entsprechender Röhren in 0,5 m Tiefe und unter der Sand-Kiesschicht ermöglicht. Die Kästen wurden mit Gras- und Kleesamen besät.

Vff. vergleichen nun die Zus. des auffließenden W. mit der des abfließenden. Der Gehalt an gelöstem O in dem Abfluß sinkt im allgemeinen mit dem Steigen der durch Chamäleon oxydierbaren Stoffe, Kohlensäure u. Kalk gehen, wie natürlich, parallel. Ebenso verständlich war, daß der humusreiche u. kalkarme Hochmoorböden viel mehr Kalk aus dem kalkreichen Rieselwasser aufgenommen hat, als der kalkreiche Kalkboden. Salpetersäure hatte in dem abfließenden W. eine geringe Abnahme erfahren. Aus alledem schließen Vff., daß die Nährstoffe eines Rieselwassers nicht oder nur in untergeordneter Weise vom Boden absorbiert, sondern direkt von den Pflanzen aufgenommen werden. Hat der Boden einen Überschuß an Nährstoff, so kann sogar eine Zunahme des abrieselnden W. an diesem Bestandteile eintreten. In der wärmeren Jahreszeit macht sich die Ab-, bez. Zunahme des Rieselwassers an Bestandteilen stärker geltend als in der kälteren. Die Verss. zeigen, daß sich die Abnahme, bez. Zunahme an Pflanzennährstoffen im Rieselwasser ganz nach dem Bedürfnis der wachsenden Pflanze richtet. Da das Wachstum der Pflanzen auch bei Tag und Nacht verschieden verläuft, so war auch ein verschiedenes Verhalten der Bestandteile des Rieselwassers bei Tag und bei Nacht zu erwarten. Es zeigte sich, daß in den Fällen, in denen, wie bei Moor- und Sandboden, viel Kalk von dem Rieselwasser abgegeben wird, die Abgabe, bez. die Aufnahme des Kalks durch die Pflanzen während der Nacht eine größere ist, als bei Tage, während umgekehrt in den Fällen, wo, wie bei Kalk- und Lehmboden, der Boden Kalk an das Rieselwasser abgiebt, die Zunahme an Kalk während der Nacht größer ist als bei Tage.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist es zweifellos, daß städtische und solche Abwässer, die viele organische und N-Verbb. enthalten, am besten durch Berieselung gereinigt werden können, und man ist sowohl darüber klar, daß der geeignetste Boden für die Spüljaucherieselung der Sandboden ist. Um die Frage direkt zu prüfen, benutzten Vff. ihre vier verschiedenen Bodenarten auch dazu, das Verhalten von jauchehaltigem W. gegen dieselben festzustellen. Die Überlegenheit des Sandbodens gegenüber den anderen Bodenarten beruht offenbar darauf, daß er wegen seiner größeren Durchlässigkeit für Luft die Thätigkeit der aeroben Pilze, den O auf die organischen Stoffe zu übertragen, mehr unterstützt, als die anderen Bodenarten. Alles was, wie z. B. die Drainage, die Lüftung des Bodens unterstützt, befördert die Reinigung der Schmutzwässer von organischen Stoffen. Soll aber die Reinigung eine genügende werden, so ist unbedingt erforderlich, daß einerseits Pflanzen angebaut werden, welche die oxydierten Nährstoffe aufnehmen, und daß andererseits die Zuführung von Schmutzwasser im Verhältnis zur oxydierenden Kraft des Bodens und zu der Aufnahmefähigkeit der Pflanze steht.

Dies gilt namentlich für die Salpetersäure, zu deren Ausnutzung die Spüljauche viel zu arm an Kali und Phosphorsäure ist. Die nicht ausgenutzte Salpetersäure zieht dann mit dem Rieselwasser ab und führt mit sich eine größere Menge Basen fort. Allerdings enthält, auf gleiche Mengen N bezogen, die städtische Spüljauche

rund 2,5 mal mehr Kalk, als die Pflanzen bedürfen, und dieser Überschuſs an Kalk wird in erster Linie von der lösenden Wirkung der überschüssigen Salpetersäure betroffen. Wie die Unters. aber zeigt, erscheint im Sickerdrainwasser mit der steigenden Menge an Salpetersäure auch eine gröſsere Menge des an sich zu gering vorhandenen Kalis. Durch dieses Miſsverhältnis von N zu Basen (besonders zu Kali), sowie auch zu Phosphorsäure in der Spüljauche, namentlich wenn diese im Überschusse zugeleitet wird, ist unzweifelhaft das abnorme Wachstum und die abnorme Beschaffenheit der erzielten Pflanzenprodd. auf Rieselfeldern bedingt, worüber vielfach Klage geführt wird. Jedenfalls muſs die Gröſse der Zuleitung von Spüljauche, bez. von Schmutzwässern der Oxydationsfähigkeit des Bodens angemessen sein und dem Aufnahmevermögen der Pflanzen entsprechen. Man soll nach dem Gehalte an N in Form von Ammoniak und organischen Verbb. nicht mehr Schmutzwässer einer Fläche zuführen, als die auf dieser Fläche wachsende Pflanzenmasse aufzunehmen im stande ist. Im höchsten Falle können von den Pflanzen für 1 ha Boden 300 kg N aufgenommen werden, die in den Abgängen von 60—80 Kopf einer Bevölkerung enthalten sind. Es sollen daher für die Berieselung mit städtischer Spüljauche auf 1 ha Rieselfläche höchstens 60—80 Kopf der Bevölkerung gerechnet werden. Giebt man mehr, so geht dieses Mehr allmählich in das Abrieselwasser über, und es findet keine ausgiebige Reinigung der Spüljauche statt.

Die Verunreinigung der Fluſsläufe durch salzhaltige Abwässer, z. B. durch Kochsalz aus Bergwerken, Salinen etc., durch Eisen-, Zink- und Kupfervitriol, gehören nicht zu den Seltenheiten. Die von den Vff. in dieser Richtung angestellten Verss. bestätigten bereits früher gefundene Resultate. Die Rieselung mit kochsalzhaltigem W. hat auch bei dem mit Gras bewachsenen Boden eine erhöhte Ausfuhr von anderen Basen, wie Kalk, Magnesia und Kali zur Folge. In der darauf folgenden Rieselung mit chlorcalciumhaltigem W. wird wieder Kalk von den Pflanzen, bez. von dem Boden festgehalten, während eine erhöhte Menge Magnesia, Kali und Natron an das Abrieselwasser abgegeben wird. Bei der Berieselung mit eisen-, zink- und kupfersulfathaltigem W. werden die Metalloxyde vom Boden absorbiert, und es treten an ihre Stelle andere Basen, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, auf. Ist der Vorrat an nützlichen Nährstoffbasen erschöpft, dann treten in dem Boden die zugeführten Salze als solche auf und wirken direkt schädlich und giftig für die Pflanzen. (Landw. Jahrbb. **22**. 801—49. 10/11. 93.) SACHSSE.

Otto Mühlhäuser, *Die Düngerindustrie auf der Columbischen Weltausstellung.* Der Bericht enthält Angaben über die Lagerungsverhältnisse des Staſsfurter Steinsalzlagers, über die Zus. der wichtigsten Salze und über die jährliche Prod. seit 1857. (DINGL. Pol. J. **290**. 187—90.) BODLÄNDER.

S. Jentys, *Die Entwickelung freien Stickstoffs während der Gärung der Pferdeexkremente.* Die Entwickelung kann eintreten, tritt aber nicht immer ein, die näheren Bedingungen zum Eintritt sind noch unbekannt, und Vf. erörtert verschiedene Möglichkeiten. Sicher ist, daſs bei der Gärung der festen Auswurfsstoffe ohne Sauerstoffzutritt weder N-Verluste, noch das Auftreten von gasförmigem N unter den gasförmigen Prodd. beobachtet werden kann. In einer weiteren Mitteilung über den *Einfluſs des Harns auf die Bildung und Verflüchtigung von Ammoniak während der Gärung fester Auswurfsstoffe* kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Ggw. des Harns scheint nicht die Umwandlung der in den festen Exkrementen enthaltenen N-Verbb. zu begünstigen. Die Verflüchtigung des Ammoniaks während der Gärung der gemischten Exkremente hängt von den Mengenverhältnissen ab, in welchen die flüssigen und festen Exkremente zu einander stehen. Je mehr Harn vorhanden ist, um so heftiger wird die Ammoniakentwickelung. Die in der Zers. befindlichen festen

Auswurfsstoffe vermindern bis zu einem gewissen Grade die Verflüchtigung von Ammoniak, die durch die Gärung des Harns stattfindet. Dieses Ammoniak wird sowohl durch Säuren gebunden, die bei der Zers. entstehen, als auch durch Mikroorganismen. (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1892. 303; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 801—3. Dezember 1893.) SACHSSE.

R. Jones, *Die Gehaltsgarantie im Chilesalpeter.* (Vergl. GILBERT **93**. II. 626). Die Hamburger Importeure fahren fort, nur eine Garantie für Mindestgehalt an Nichtsalpeter zu liefern, während die Versuchsstationen den Chilesalpeter nur nach dem Stickstoffgehalt taxieren. Die durch die Ggw. von Kalisalpeter bedingte Abnahme des Stickstoffgehalts wird aber dadurch berücksichtigt, dafs eine Abweichung von dem gewährleisteten Stickstoffgehalte bis zu einem Fehlbetrage von 0,25% gestattet sein soll. Das Vorkommen von kalireicherem Chilesalpeter ist nur ein vereinzeltes u. nicht von veränderten Produktionsbedingungen bewirkt, sondern dadurch, dafs zuweilen die Bilgewässer der Salpeterschiffe, welche aus den Säcken abgepreſste Mutterlauge enthalten, in Antwerpen und Hamburg ausgepumpt und eingedampft werden. Diese Wässer enthalten im Vergleich zum Natronsalpeter mehr Kalisalpeter. (Z. angew. Ch. 1893. 696—99.) BODLÄNDER.

E. Wightman Bell, *Notiz über die Zusammensetzung von Moor- und Marschböden von Süd-Lincolnshire.* Von fünf Durchschnittsproben des kultivierten Bodens wird die absolute Zus. (Aufschliefsung durch HCl, D. 1,16) und der Gehalt an disponiblen Pflanzennährstoffen (Aufschliefsung durch Essigsäure, D. 1,04) mitgeteilt u. zum Vergleich die Zus. einer Probe nicht kultivierten Torfmoors. (Chem. News **68**. 191—92. 20/10. 93. High Bridge. SPALDING.) BODLÄNDER.

J. Dumont und **J. Crochetelle**, *Die Nitrifikation des Wiesenbodens.* Da die Wiesenböden nach Verss. von BOUSSINGAULT und BRÉAL nur unbedeutende Mengen von Nitraten enthalten, so haben Vff. nach Mitteln zur Belebung der Nitrifikation in solchen Böden gesucht. Es wurde gefunden, dafs man die Nitrifikation in solchen humusreichen Erden anregt, wenn man geringe Mengen K-Carbonat (2—3‰) zusetzt. In stärkeren Dosen wird das Carbonat dagegen schädlich. Auch K-Sulfat ist wirksam und begünstigt in Gaben von 7—8‰ noch die Bildung von Nitraten. Chlorkalium hat nur eine mittelmäfsige Einw. Na-Carbonat scheint die Nitrifikation nicht zu begünstigen. (C. r. **117**. 670—73. [13/11.* 93.].) SACHSSE.

Emile Marchal, *Bildung des Ammoniaks im Boden durch Mikroorganismen.* Vf. hat in verschiedenen Bodenarten die am häufigsten vorkommenden Mikroben: Bakterien, Hefe- und Schimmelpilze bestimmt und mit gut isolierten Exemplaren der einzelnen Formen 10%ige Lgg. von Eiweifs infiziert. Es zeigte sich, dafs eine ganze Reihe von Bakterien, Hefen- und Schimmelpilzen sehr intensive Ammoniakbildung in der Eiweifslösung hervorrufen. In Ackererde, die einer intensiven Kultur unterworfen ist, und in welcher die Schimmelpilze nur in relativ geringer Zahl zugegen sind, mufs die Wirkung der Bakterien vorherrschen, während in feuchten, sauren und an organischer Substanz reichen Böden die zahlreich vorhandenen Schimmelpilze wohl hauptsächlich die Umwandlung des organischen Stickstoffs veranlassen. Zur weiteren Unters. des Vorganges wählte Vf. einen sehr energischen Mikroorganismus, den Bacillus mycoides (Erdbacillus der deutschen Autoren). Unter dem Einfluſs desselben wird das Eiweifs zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure verbrannt, während das Ammoniak gewissermafsen als Rückstand übrigbleibt. Die Ammoniakbildung erscheint als Begleiterscheinung eines Atmungsvorganges. Vf. untersuchte weiter den Einfluſs der Temperatur. Bei 0° u. 5° wurden kaum Spuren von Ammoniak gebildet, obwohl sich der Mikroorganismus gut entwickelte, bei 10° war die Ammoniakbildung noch schwach, sie wurde merklich bei 20° und erreichte

bei 30° ein Maximum. Bei 42° hörte die Ammoniakbildung und die Entwickelung der Mikroben ganz auf. Je leichter die Luft zutreten kann, um so leichter bildet sich Ammoniak, ein geringer Grad alkal. Rk. begünstigt die Ammoniakbildung.

Aufser den Eiweifssubstanzen selbst werden auch Leucin, Tyrosin u. Asparagin umgewandelt, dagegen entwickelt sich der Erdbacillus in Harnstofflsgg. nicht weiter. Nitrate wurden sogar zu salpetriger Säure u. Ammoniak reduziert. Der Erdbacillus ist somit im stande, auf zwei ganz entgegengesetzten Wegen Ammoniak zu entwickeln, durch Oxydation in dem einen Falle, durch Reduktion in dem anderen. (Bull. de l'Académie belgique 1893 [3]. **25**. 727; Naturw. Rundsch. **8**. 601—3. 25/11. 93.) SACHSSE.

Steglich, *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit.* Die Verss. erstreckten sich auf das MILLARDET'sche Mittel, eine Kupferkalkmischung, auf eine Eisenvitriolkalkmischung u. auf das Sulfosteatit cuprique (Kupfervitriol-Speckstein) von SOUCHEUR-Antwerpen. Am schlechtesten wirkte die Eisenvitriolmischung, sogar die unbehandelte Parzelle gab noch etwas höheren Ertrag u. Gehalt an Stärke, die Speckseinparzelle verhielt sich um wenig besser, während die Ernte auf der Kupfervitriolparzelle am günstigsten ausfiel. Doch auch bei den Mitteln, welche sich bewährt haben, war der Prozentsatz an kranken Knollen ein verhältnismäfsig hoher. Dies erklärt sich sehr einfach dadurch, dafs die Desinfektionsmittel ihrer Natur und Anwendung nach nur auf die oberirdischen, grünen Pflanzenteile einwirken und hier die Krankheit aufhalten, so dafs die Pflanze länger zu ausgiebigerer Knollenbildung befähigt bleibt, während die Knollenbildung bei der erfolglos behandelten Pflanze infolge des vorzeitigen Absterbens des Krautes überhaupt aufgehoben wird. Damit ist aber auch, da die Peronospora nur auf lebenden Pflanzenteilen schmarotzt, bis zu einem gewissen Grade die Ansteckung verhindert, die bisher erkrankten Knollen fallen der Fäulnis anheim, und unter der allerdings geringen Ernte werden bisweilen nur noch wenig kranke Knollen gefunden, während bei den wirksam behandelten Pflanzen die Ansteckungsgefahr länger dauert und deshalb zur Erntezeit an den Stöcken sich oft kranke, noch nicht verfaulte Knollen vorfinden. (Sächs. landwirtsch. Zeitschr. 1892. Nr. 10, 11, 18; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 755—57. Nov. 1893.) SACHSSE.

A. G. Kellgren und **L. F. Nilson**, *Untersuchung über schwedische Futter- und Weidepflanzen I.* Vff. haben eine gröfsere Zahl der genannten Pflanzen nach ihrer chemischen Zus., u. zwar nach folgendem Schema untersucht. 1. Die lufttrockenen Pflanzenproben wurden in kleinere Stückchen zerschnitten, welche 48 Stunden lang bei 70° getrocknet und dann vermahlen und gesiebt wurden. Das so gewonnene Präparat wurde während einiger Zeit an der freien Luft ausgebreitet und dann in mittels Kautschukstopfen gut verschlossenen Glaskolben aufgehoben. 2. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 110° und die Mineralsubstanz durch Einäschern bestimmt. 3. Der totale Stickstoffgehalt wurde nach KJELDAHL bestimmt. 4. Eine Probe wurde mit Ä. extrahiert, dann nach STUTZER mit Pepsin- und Trypsinlsg. behandelt, wonach der N-Gehalt im ungel. Teil bestimmt wurde. Durch diesen Vers. erfuhr man, wieviel verdaulicher Stickstoff in der Pflanze vorhanden war, und der Quotient verdaulicher N: totaler N-Gehalt ist der Verdaulichkeitskoeffizient des Stickstoffs. 5. Eine Probe wurde mit Kupferhydrat nach STUTZER behandelt, wobei amidartige Substanzen gelöst wurden; der Gehalt an N im ungelösten Teil wurde bestimmt. 6. Eine Probe wurde mit Ä. extrahiert und dann nach dem Weenderverfahren behandelt. In der so gewonnenen Rohcellulose wurde der Gehalt an Asche und Stickstoff bestimmt und dann der Gehalt an reiner Cellulose berechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefafst. Die Pflanzen waren während des Jahres 1890 in den Provinzen Dalarne, Norrbotten und Upland eingesammelt worden.

	Prozente in der Trockensubstanz.					Prozente N.				Verdaulichkeitskoeff. des Stickstoffs.	Auf 100 Tle. N kommen.		
	Asche.	N-Verbb.	Ätherextrakt.	Cellulose.	N-freie Extraktivstoffe.	Totale Menge.	Amidartige Stoffe.	Eiweifs.	Unverdauliches Nuclein.		Amidartige Stoffe.	Verdauliche Eiweifsstoffe.	Unverdauliches Nuclein.
A. Gräser.													
1. Agrostis vulgaris . .	5,14	10,67	1,62	28,84	53,73	1,706	0,372	0,746	0,588	65,5	21,6	43,9	34,5
2. Aira flexuosa	4,60	8,46	2,79	32,34	51,81	1,354	0,350	0,673	0,331	75,2	25,6	49,6	24,8
3. Baldingera arundinacea	10,43	10,16	1,73	31,62	46,06	1,626	0,442	0,743	0,441	72,7	27,3	45,4	27,3
4. Calamagrostis stricta	3,56	6,21	1,53	37,37	51,33	0,995	0,210	0,542	0,243	75,0	21,7	53,3	25,0
5. Glyceria spectabilis .	8,96	9,78	1,72	33,51	46,03	1,569	0,306	0,976	0,287	81,4	19,3	62,1	18,6
6. „ „ .	7,90	12,48	2,34	28,38	48,90	1,995	0,316	1,240	0,439	78,3	15,8	62,5	21,7
7. Poa alpina	4,14	6,81	2,64	28,21	58,20	1,091	0,291	0,549	0,251	76,9	26,3	50,6	23,1
8. Poa pratensis	7,71	7,99	2,28	34,36	47,66	1,279	0,342	0,665	0,272	78,8	27,1	51,7	21,2
B. Carices u. a.													
9. Carex acuta	3,32	12,60	2,56	29,37	52,15	2,018	0,252	1,019	0,747	63,0	12,5	50,5	37,0
10. „ „	5,41	8,16	2,53	29,22	54,68	1,308	0,217	0,494	0,597	54,2	16,7	37,5	45,8
11. Carex ampullacea . .	4,38	7,73	2,31	28,11	57,47	1,237	0,147	0,513	0,577	53,0	12,2	40,8	47,0
12. Carex caespitosa . .	3,99	13,60	2,23	28,83	51,35	2,176	0,106	1,039	1,031	52,5	5,0	47,5	47,5
13. Carex filiformis . . .	4,87	9,80	2,46	30,66	52,21	1,569	0,175	0,664	0,730	53,4	10,9	42,5	46,6
14. Carex irrigua	4,40	11,69	3,14	29,29	51,48	1,873	0,150	0,910	0,813	56,3	8,0	48,3	43,7
15. Scirpus caespitosus.	2,53	10,71	2,18	25,52	59,06	1,710	0,168	0,788	0,754	56,0	10,0	46,0	44,0
16. Juncus filiformis . .	5,77	13,72	2,04	26,85	51,62	2,197	0,679	0,761	0,757	65,7	30,9	34,8	34,3
C. Verschiedene Kräuter.													
17. Alchemilla vulgaris .	8,33	13,19	4,13	14,98	59,37	2,108	0,385	1,585	0,138	93,5	18,2	75,2	6,5
18. Epilobium alpinum .	11,34	15,45	3,61	13,48	56,12	2,472	0,513	1,784	0,175	92,9	20,7	72,2	7,1
19. Melampyrum pratense	7,89	11,98	1,67	24,06	54,40	1,935	0,182	0,963	0,790	59,2	9,4	49,8	40,8
20. Mulgedium alpinum	16,17	14,43	3,44	20,18	45,78	2,312	0,569	1,373	0,370	84,0	24,6	59,4	16,0
21. Stellaria graminea .	5,94	10,87	2,10	24,65	56,44	1,746	0,292	1,101	0,353	79,8	16,7	63,1	20,2
D. Equisetaceae.													
22. Equisetum fluviatile	17,54	10,56	1,57	20,09	50,24	1,689	0,361	1,037	0,291	82,8	21,4	61,4	17,2
23. Equisetum palustre .	17,18	15,83	2,46	14,47	50,06	2,532	0,275	1,960	0,297	88,3	10,9	77,4	11,7
E. Flechten.													
24. Cetraria nivalis . . .	0,86	1,97	3,58	2,65	90,94	0,314	0,047	0,106	0,161	48,7	14,9	33,8	51,3
25. Cladonia rhangiferina	0,59	1,83	1,88	95,70		0,292	0,078	0,095	0,119	59,2	26,8	32,4	40,8

(Mitt. aus der Versuchs-Stat. der Kgl. landwirtschaftlichen Ak. Nr. 22. 1893. 50 S. Abdruck aus den Verh. d. Kgl. landw. Ak. zu Stockholm.) PALMAER.

A. G. Kellgren und **L. F. Nilson**, *Untersuchung über schwedische Futter- und Weidepflanzen. II.* Vff. haben ihre Untersuchung fortgesetzt; das neue Pflanzenmaterial wurde während des Jahres 1891 in den Provinzen Dalarne u. Dalsland eingesammelt. Das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengefafst, wo die Zahlen dieselbe Bedeutung haben und auf dieselbe Weise geordnet sind wie im vorst. Ref. (Mitteil. aus der Versuchsstation der Königl. landwirschaftl. Akad. Nr. 23. 1893. 55 S.-Abdruck aus den Verh. der Kgl. landw. Akad. zu Stockholm.) PALMAER.

	Prozente in der Trockensubstanz.					Prozente N.				Verdaulichkeitskoeff. des Stickstoffs.	Auf 100 Tle. N kommen.		
	Asche.	N-Verbb.	Ätherextrakt.	Cellulose.	N-freie Extraktivstoffe.	Totale Menge.	Amidartige Stoffe.	Eiweiſs.	Unverdauliches Nucleïn.		Amidartige Stoffe.	Verdauliche Eiweiſsstoffe.	Unverdauliches Nucleïn.
A. Gräser.													
1. Aira flexuosa	4,18	9,47	2,14	34,81	49,40	1,515	0,310	0,796	0,409	73,0	20,5	52,5	27,0
2. Anthoxanthum odoratum	6,24	10,66	2,20	27,25	53,65	1,706	0,234	1,199	0,273	84,0	13,7	70,3	16,0
3. Anthoxanthum odoratum	4,80	9,08	1,78	33,29	51,05	1,454	0,089	1,051	0,314	78,4	6,1	72,3	21,6
4. Calamagrostis phragmitoides	6,04	11,71	1,58	32,68	47,99	1,875	0,402	1,090	0,383	79,6	21,4	58,2	20,4
5. Festuca rubra	6,99	11,66	2,22	31,80	47,33	1,867	0,327	1,237	0,303	83,8	17,5	66,3	16,2
6. Poa pratensis	6,16	10,30	1,80	33,08	48,66	1,650	0,237	1,131	0,282	82,9	14,4	68,5	17,1
B. Verschiedene Kräuter.													
a. Anerkannt gute Futterpflanzen.													
7. Achillaea millefolium	8,94	11,53	3,58	32,07	43,88	1,845	0,400	1,255	0,190	89,7	21,6	68,1	10,3
8. Alchemilla vulgaris	7,63	14,54	3,20	16,16	58,47	2,327	0,290	1,874	0,163	93,0	12,5	80,5	7,0
9. Angelica Archangelica	12,86	15,83	4,60	16,56	50,15	2,533	0,456	1,951	0,126	95,0	18,0	77,0	5,0
10. Cardamine amara . .	11,26	14,24	2,34	14,07	58,09	2,279	0,395	1,739	0,145	93,6	17,3	76,3	6,4
11. Cirsium heterophyllum	11,73	12,10	2,63	28,35	45,19	1,936	0,496	1,319	0,161	91,7	23,6	68,1	8,3
12. Epilobium alpinum .	8,12	14,41	3,18	18,06	56,23	2,305	0,352	1,780	0,173	92,5	15,3	77,2	7,5
13. „ angustifolium	6,18	12,91	2,92	20,21	57,78	2,065	0,232	1,657	0,176	91,4	11,2	80,2	8,6
14. Geum rivale	8,58	14,72	2,70	21,01	52,99	2,355	0,292	1,861	0,202	91,4	12,4	79,0	8,6
15. Mulgedium alpinum	10,08	9,00	2,77	27,45	53,70	1,440	0,182	1,147	0,111	92,3	12,7	79,6	7,7
16. Lotus corniculatus .	7,84	17,14	2,63	27,11	45,28	2,743	0,441	1,720	0,582	78,8	16,1	62,7	21,2
17. Trifolium pratense .	7,84	14,58	1,82	29,16	46,60	2,333	0,506	1,442	0,385	83,5	21,7	61,8	16,5
18. Vicia cracca	5,54	18,78	2,06	31,77	41,85	3,005	0,523	2,091	0,391	87,0	17,4	69,6	13,0
19. Rumex acetosa β. alpina	11,48	22,89	2,51	20,47	42,65	3,662	0,855	2,237	0,570	84,4	23,3	61,1	15,6
20. Spiraea ulmaria . . .	7,86	12,14	1,74	26,31	51,95	1,942	0,272	1,226	0,444	77,1	14,0	63,1	22,9
b. Futterpflanzen von zweifelhaftem Werte.													
21. Aconitum lycoctonum	8,33	7,63	1,74	35,48	46,82	1,221	0,029	1,032	0,159	87,0	2,4	84,6	13,0
22. Menyanthes trifoliata	8,85	19,96	1,41	12,99	56,79	3,194	0,435	2,609	0,150	95,3	13,6	81,7	4,7
23. Montia fontana . . .	14,80	16,12	3,03	19,55	46,50	2,579	0,743	1,400	0,436	83,1	28,8	54,3	16,9
24. Rumex acetosa . . .	8,06	14,37	2,08	24,02	51,47	2,300	0,613	1,151	0,536	76,7	26,6	50,1	23,3
25. Silene inflata	9,32	12,44	2,47	29,20	46,57	1,990	0,444	1,347	0,199	90,0	22,3	67,7	10,0
26. Thalictrum simplex	7,15	11,10	2,66	27,14	51,95	1,775	0,236	1,365	0,174	90,2	13,3	76,9	9,8
27. Trichera arvensis . .	8,00	8,75	1,89	27,97	53,39	1,399	0,169	1,118	0,112	92,0	12,0	80,0	8,0
b. Flechten.													
28. Cetraria islandica . .	0,83	2,90	0,98	1,05	94,24	0,464	0,108	0,146	0,210	54,7	23,4	31,3	45,3
29. „ nivalis . . .	0,84	1,66	3,30	0,69	93,51	0,268	0,046	0,075	0,147	45,2	17,1	28,1	54,8
30. Cladonia rhangiferina	0,75	1,93	2,16	32,86	62,30	0,309	0,031	0,120	0,158	49,1	10,2	38,9	50,9

S. Gabriel, *Zusammensetzung und Nährwert des schwarzen Lupinenkornes.* Diese Lupinensorte kann vom Vieh ohne weitere Vorbereitung genossen werden. Ihre Zus. ist im Vergleich mit der gelben Lupine (nach WOLFF im Mittel) folgende:

	Schwarze Lupine	Gelbe Lupine
Wasser	16,41%	13,30%
Rohproteïn	43,50 „	41,75 „
Rohfett	5,58 „	5,65 „
Rohfaser	15,91 „	15,92 „
N-freie Extraktivstoffe	30,56 „	32,30 „
Asche	4,45 „	4,38 „

Von dem Rohproteïn sind 41,50% oder 95,4% des Gesamtgehaltes verdaulich. Die schwarze Lupine enthält in 100 g Trockensubstanz nur 0,15 g Alkaloide; ihr Pulver schmeckt noch bitter. Im Vergleich mit den anderen Lupinenarten stellt sich nach Bestimmungen von TÄUBER der Alkaloidgehalt wie folgt:

Lupinus Cruckshanksii	1,00%	Lupinus coeruleus weissam.	0,37%
„ luteus	0,81 „	„ linifolius	0,32 „
„ luteus weissam.	0,70 „	„ coeruleus	0,29 „
„ albus	0,51 „	„ albus, dicksam.	0,27 „
„ polyphyllus	0,48 „	„ angustifolius	0,25 „
„ termis	0,39 „	„ hirsutus	0,02 „

(Landwirt 1893. Nr. 41; Milch-Ztg. **23**. 475.) PROSKAUER.

J. Neumann, *Über die Einwirkung des dem Futter beigegebenen phosphorsauren Kalkes auf den Aschengehalt der Milch.* Für die landwirtschaftliche Praxis haben die Verss. des Vfs. ergeben, daſs Herstellung von Milch mit einem besonders hohen Phosphorsäuregehalt durch Beigabe von Calciumphosphat zum Futter der Kühe nicht erreichbar ist, da die Steigerung des Phosphorsäuregehaltes so gering ist, daſs ihr eine weitere Bedeutung kaum beizumessen ist. Die geringe Zunahme desselben nach phosphatreichem Futter tritt in der Regel nach einer längeren Zeit, ca. drei bis vier Wochen andauernder Phosphatfütterung auf, ein Umstand, welcher das negative Resultat im WEISKE'schen Vers. (Ann. d. Landwirtsch. 1871) veranlaſst haben mag. Es ist wahrscheinlich, daſs bei einem den Bedarf an Mineralstoffen knapp oder sogar unvollkommen deckenden Futter die Steigerung von P_2O_5 in der Milch durch Beigabe von Phosphatsalzen eine stärkere wird. In einem Vers. wurden im Kilogramm Milch 2 g P_2O_5 ausgeschieden, welche Menge der oberen Grenze für die in 1 kg Milch sezernierte P_2O_5 nahe kommt. Mitteilungen über die Darst. von Phosphatmilch sind also mit Vorsicht aufzunehmen. (Milch-Ztg. **22**. 701—4. Eutin.) PROSKAUER.

Ulbricht, *Die Menge des ätherischen Senföles, welche Rapskuchen liefern.* Der starke Senfölgehalt mancher Rapskuchen wird nicht nur durch die Beimengung von Sareptasenf, indischem Senf und anderen Cruciferensamen, besonders der inländischen Flora, zu den Rapskörnern hervorgerufen, sondern auch dadurch, daſs die Rapskörner selbst bei Einw. von W. auf ihr Schrot Senföl entwickeln. Vf. empfiehlt, solche Rapskuchen, die mehr als 0,5% Senföl enthalten, nur trocken und nicht an hochtragende und säugende Muttertiere zu verfüttern. In einer angeblich reinen Raps- u. Rübsensaat fand Vf. um die Hälfte weniger Senföl, als in den daraus fabrizierten Ölkuchen. Der Grund liegt darin, daſs in den Ölmühlen und Ölfabriken das Mahlgut vor dem Pressen stets auf 70° und darüber erhitzt wird, denn die Senfölausbeute aus Cruciferensamen wächst ganz bedeutend durch das Erwärmen derselben im gepulverten Zustande. (Der Landwirt 1893. 149; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 732 bis 733. November 1893.) SACHSSE.

P. Collier, *Die Milch verschiedener Kuhrassen.* Vf. untersuchte die Quantität und Qualität der Milch von 15 Kühen verschiedener Rasse während der ganzen Laktationsperiode chemisch u. mikroskopisch. Die Resultate der chemischen Analyse sind in einer Tabelle vereinigt. Die mikroskopische Beobachtung zeigte, dafs im Laufe der Laktationsperiode die Anzahl der kleineren Fettkügelchen im Verhältnis zu den gröfseren regelmäfsig wächst. Infolgedessen wächst auch die absolute Zahl der ausgeschiedenen Fettkügelchen überhaupt, obschon die abgesonderte Quantität Fett bekanntlich abnimmt. Die Milch der Holstein- u. Ayrshire-Rasse unterscheidet sich von der der Jersey- und Guernsey-Rasse auffallend durch die grofse Anzahl der kleineren Fettkügelchen. Die erste rahmt infolgedessen auch langsamer auf. Fettkügelchen mit einem Durchmesser von über 3 Mikrometerteilstrichen (1 Teilstrich = $^1/_{1057}$ Zoll) waren etwa 70% in der Jersey-Milch, über 55% in der Guernsey-, etwa 35% in der Devon- und American Holderness-, 24% in der Ayrshire- u. nur 11,3% in der Holstein-Milch. In der entrahmten Milch, die nur noch 0,1% Fett enthielt, waren doch noch etwa halb soviel Fettkügelchen, aber sehr kleine, wie in der Vollmilch mit 2,55% Fett. Die Menge Fett, die in den Fettkügelchen mit einem Durchmesser von weniger als einem Teilstrich enthalten ist, ist sehr gering, die Zahl der Kügelchen aber ziemlich grofs. (Experiment Station Record **4**. 263; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 768—69. November 1893.) Sachsse.

E. H. Farrington, *Der Einfluſs einer Zugabe von Kraftfutter auf die Beschaffenheit der Milch.* Es sollte festgestellt werden, ob ein allmähliches Anwachsen von Kraftfutter in den üblichen Futterrationen der Milchkühe die Milch quantitativ und qualitativ verbessert oder, wie von verschiedenen Seiten behauptet wird, nur quantitativ und nicht qualitativ. Im allgemeinen zeigte sich, dafs eine Zugabe von Nährstoffen jedesmal von einer erhöhten Milchproduktion begleitet war, während die Zus. der Milch sich dementsprechend nicht immer verbesserte. Umgekehrt trat bei einer Verminderung der Nährstoffe im Futter jedesmal eine Abnahme des Milchquantums ein. (Univ. of Illinois. Agricultural Experim. Station. Bull. Nr. 24. 161 bis 171; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 736—38. November 1893.) Sachsse.

Walter von Funke, *Die Verfütterung roher Kartoffeln.* Vf. bespricht die Mästung des Rindes durch Verfütterung roher Kartoffeln, sowie die Verfütterung zum Zwecke anderer Nutzungen des Rindes, und die Verfütterung an andere landwirtschaftliche Haustiere, nämlich Schafe und Pferde. Ein Anhang behandelt die Brühfutterbereitung mittels Selbsterhitzung. (J. Landw. **41**. 199—259. 8/11. 93.) Sachsse.

J. P. Roberts und **Henry H. Wing**, *Der Erfolg der Körnerfütterung an Milchkühen beim Weidegang.* Vff. haben Verss. aus früheren Jahren fortgesetzt, während aber diese auf Weiden angestellt wurden, die sich in einer so vorzüglichen Beschaffenheit befanden, dafs die Beigabe einer Körnerfütterung keinen nachweisbaren Einfluſs ausüben konnte, wurde im Jahre 1891 eine verhältnismäfsig grofse Anzahl von Versuchstieren auf einer Weide von nur mittlerer Qualität untergebracht. Der Vers. ergab, dafs der Mehrertrag in der Abteilung, die eine Beigabe von Körnerfutter erhielt, die durch diese Beigabe entstandenen Mehrkosten aufzuwiegen im stande war. (Bull. Nr. 36 der Cornell-Univ. Ithaca, N. Y. Dezbr. 1891; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 728—32. November 1893.) Sachsse.

H. Weiske, *Die Bedeutung des Asparagins für die Ernährung der Herbivoren.* Vf. hält es nach seinen Verss. für sehr wahrscheinlich, dafs eine Asparaginbeigabe die Ausnutzung der Stärke im Verdauungsapparate unter geeigneten Umständen günstig beeinflusse. Derselbe weist indes darauf hin, dafs selbst bei event. besserer Ausnutzung der N-freien Extraktstoffe infolge einer Asparaginbeigabe hieraus allein die günstige Wirkung derselben gegenüber einer N-freien Futtermischung nicht erklärt

werden könne. Denn es nahmen, wie diese und die früheren Versa. gezeigt haben, die ausschliefslich mit N-freien Substanzen gefütterten Tiere weit stärker u. schneller an Gewicht ab, als die unter Beigabe von Asparagin gefütterten, trotzdem die mit N-freien Substanzen gefütterten Tiere thatsächlich in der gleichen Zeit mehr Stärke aufgenommen und verwertet hatten, als die unter Asparaginbeigabe gefütterten. Zur Erklärung dieser Thatsache dürfte auf die bereits früher mitgeteilte Beobachtung hinzuweisen sein, dafs das Asparagin unter geeigneten Umständen eiweifssparend zu wirken vermag und besonders hierdurch eine günstige Wirkung auf den Organismus ausübt. (*Z.* Biolog. **12**. 254—78. Breslau. Tierphysiol. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Albert B. Prescott, *Einige Fortschritte in der analytischen Chemie der letzten Jahre.* Die Fortschritte bestehen in der Ausbildung von Methoden zur Trennung organischer Verbb. u. in der Anwendung physikalischer Methoden. (Worlds Congrefs of Chemists Chicago. 22/8. 93.; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 376—79.) BODLÄNDER.

P. Williams, *Indikatoren beim Titrieren mit Sulfidlösungen.* Als Indikator kann Bleilsg. oder eine verd. Lsg. von Nitroprussidnatrium dienen. Durch letztere können noch 0,000 0982 g Na_2S in 1 ccm W. nachgewiesen werden, durch erstere sogar noch 0,000 0245 g in 1 ccm. (Chem. News **68**. 236. 17/11. 93.) BODLÄNDER.

Wilhelm Büttner, *Einfacher Extraktionsapparat für analytische Arbeiten.* Der Apparat (Fig. 4) besteht aufser dem Rückflufskühler aus einem etwa 17 cm hohen äufseren Glascylinder, einem inneren Glascylinder und einem isolierten kapillaren Heberröhrchen. Zur Darst. des äufseren Cylinders engt man ein gröfseres, etwa 150 bis 160 mm langes u. 30—35 mm weites, nicht zu dünnwandiges Probierrohr ca. in der Mitte durch geringes Ausziehen in der Gasflamme etwas ein, so, dafs der obere Teil etwas länger als der untere wird. Der innere Einsatzcylinder wird durch Absprengen eines etwas kleineren, gewöhnlichen Probierrohres erhalten und dient zur Aufnahme des eingehängten Heberröhrchens sowie der in einer Filtrierpapierpatrone befindlichen, zu extrahierenden Substanz. Derselbe mufs samt Heberröhrchen bequem u. locker in dem äufseren Cylinder sitzen, und zwar auf dem Mittelstück des äufseren Heberschenkels. Das Heberröhrchen stellt man dar, indem man aus einem starkwandigen, ca. 8—12 mm weiten Glasrohre durch starkes Erhitzen einer gröfseren Fläche desselben u. rasches Ausziehen ein langes gleichmäfsiges kapillares Stück von genügender Wandstärke zieht. Man biegt nun ein Stück zunächst in die aus Fig. 5 ersichtliche Form in der durch die Pfeile angedeutete Reihenfolge. Der kurze Schenkel wie auch der obere Teil des längeren Schenkels seien möglichst gleich der Länge des Einsatzcylinders und mit einander parallel. Zum leichten Aus- und Einhängen bringt man den kürzeren Heberschenkel noch etwas seitwärts aus der gemeinsamen Ebene der Röhren heraus (Fig. 6). Das Heberröhrchen sei 1,5—2 mm weit. Endlich biegt man den längeren Heberschenkel unten noch etwas nach aufwärts, wodurch auch das kleinste Fl.-Teilchen durch den Druck der Fl. im inneren Cylinder bis an die Öffnung getrieben wird. —

Fig. 4.

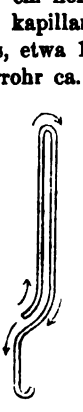


Fig. 5.

Fig. 6.

Die Extraktion erfolgt unter allseitiger Auslaugung der Patrone mit dem erwärmten Extraktionsmittel; aufserdem ist nur ein einziger Korkverschlufs für den ganzen Apparat nötig. (Z. angew. Ch. 1893. 634—35. Dresden. Chem. Zentralstelle f. öff. Gesundheitspflege.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Über Kupferoxyd.* Vf. machte bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Prüfung des Cassiaöles (**90**. II. 327) die Beobachtung, dafs die im Handel vorkommenden Kupferoxyde gegen eine Lsg. von Kolophonium in PAe. verschiedenes Verhalten zeigten, indem einige Präparate schon nach einigen Minuten sich intensiv blaugrün färbten, andere dagegen entweder keine oder erst nach 12-stünd. Stehen eine nur schwach grünliche Färbung hervorriefen. Aus den diesbezüglichen Verss. ging hervor, dafs es bei der Darst. von CuO sehr darauf ankommt, genau nach der gegebenen Vorschrift zu arbeiten, da schon geringe Abänderungen, Präparate liefern, die ganz andere Eigenschaften zeigen, sowohl in physikalischer wie chem. Hinsicht. So z. B. färbten nur die auf nassem Wege mittels Kalilauge erhaltenen Präparate der 3. Aufl. der Russ. Civil- und Militärpharmakopöe eine Lsg. von Kolophonium in PAe. sogleich, alle aus dem Carbonat gewonnenen entweder nicht oder nur schwach, wobei das mehr oder weniger starke Glühen von Einfluſs ist. Selbst die Hydroxyde verhalten sich je nach ihrer Darst. verschieden gegen genannte Lsg. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 705—8.) PROSKAUER.

Arthur Bornträger, *Kontrollierung der Fehling'schen Lösung.* Für die Titerstellung der FEHLING'schen Lsg. wird eine in der Kälte bereitete Invertzuckerlsg. empfohlen. Um eine genau 0,5%ige Invertzuckerlsg. zu erhalten, l. man 19 g reine Saccharose mit W. und 10 ccm HCl vom D^{15}. 1,188 (38%ig.) oder 20 ccm HCl vom D^{15}. 1,10 (20%ig.) zu 100 ccm. Nach dem Stehenlassen über Nacht werden 25 ccm der Lsg. mit Lackmustinktur versetzt, mit Alkalilauge neutralisiert u. auf 1 l verd. Die verd. Lsg. enthält in 100 ccm genau 0,5 g Invertzucker. Reine Saccharose wird nach HERZFELD durch Fällen einer filtrierten Lsg. von Hutzucker mit A. in der Kälte, Waschen mit starkem A. und Trocknen erhalten. Die Normallsg. solcher Saccharose für die Saccharimeter mit VENTZKE'scher Skala polarisiert + 100 im 200 mm-Rohr (Halbschatten-Saccharimeter von SCHMIDT und HAENSCH in Berlin). — Bei Ausführung der Titerstellung verd. man 10 ccm FEHLING'scher Lsg. mit 4 Vol. W., läfst dann Invertzuckerlsg. zu und kocht 2 Min. lang. Von 10 ccm richtiger FEHLING'scher Lsg. werden genau 10,3 ccm Invertzuckerlsg. verbraucht. (Z. angew. Ch. 1893. 600. Portici.) HEFELMANN.

Rufino Fiocca, *Über eine neue Methode der Sporenfärbung.* Man bringt 20 ccm Ammoniak (10%) mit 10—20 Tropfen einer alkoh. Anilinfarbstofflsg. zusammen, erhitzt bis zur Entw. von Dämpfen und thut die in gewöhnlicher Weise präparierten Deckgläser hinein. In 3—5 Minuten sind die Sporen gefärbt; bei sehr widerstandsfähigen, wie den Milzbrandsporen, dauert die Färbung 10—15 Minuten. Die Deckgläser kommen alsdann in eine 20%ige Schwefel- oder Salpetersäure als Entfärbungsflüssigkeit. Man wäscht dann mit W. u. färbt mit einer wss. Lsg. einer Kontrastfarbe (Vesuvin, Chrysoidin, Methylenblau oder Malachitgrün und Safranin). (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 8—9. Rom.) PROSKAUER.

Zettnow, *Reinigung von neuen Deckgläsern.* Um Deckgläser von den letzten Spuren von Fett, welches eine gleichmäfsige Verteilung von Fll. hindert, zu befreien, dient ein erhitztes Schwarzblech, auf welches die vorher oberflächlich gereinigten Deckgläser gelegt werden. Das Erhitzen geschieht mit voller Flamme einige Minuten lang. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 63—64.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Mikrochemische Reaktion auf Jod.* Der Nachweis beruht auf der von SUILLOT und RAYNAUD zur Darst. des Jodoforms benutzten Rk., die sich bei Ggw.

eines Jodids, des Acetons und eines Hypochlorits vollzieht. Die auf Jod zu prüfende Substanz — ausgenommen sind die Alkalijodide, welche direkt benutzt werden — wird mit Soda gefällt, einige Kubikzentimeter des Filtrates werden mit einem Tropfen Seifenlauge, mit 5—6 Tropfen Aceton und mit Natriumhypochloritlsg. versetzt. Ist nur eine Spur von Jodiden in dem Filtrate vorhanden, so beobachtet man bald eine weifsliche Trübung, die sich zu Jodoformkrystallen vereinigt. Mit einem Tropfen des Präparates stellt man dann eine mkr. Prüfung an. Vermutet man ein Jodat, so reduziert man dieses zunächst mit Natriumdisulfit und verfährt dann, wie oben angegeben. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 499—500.) PROSKAUER.

A. Jolles, *Über den Nachweis von Nitriten im Harn.* Nitrite entstehen zuweilen im durch saure Gärung getrübten Harn, aber nicht in jedem in saure Gärung übergegangenen nitrathaltigen Harn. Zum qualitativen Nitritnachweis sind geeignet: 1. Die Probe mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem α-Naphtylamin (unterste Grenze bei 0,000 032 g N_2O_3 in 100 ccm Harn); 2. die sogen. SCHÄFFER'sche Probe, Zusatz von $K_6Fe_2Cy_{12}$ und Essigsäure (unterste Grenze bei 0,000 045 g in 100 ccm). Zur annähernden quantitativen Bestimmung von N_2O_3 ist nur die kolorimetrische Bestimmung nach TROMMSDORFF mittels ZnJ_2-Stärkelsg. im entfärbten Harn geeignet, während DEVENTER's Verf. (**93**. I. 780) nicht zu empfehlen ist. (Pharm. Centr.-H. [N. F.] **14**. 663. [24/10.* 93. Chem.-phys. Ges. Wien.] Wien. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Henry Pemberton jr., *Die Bestimmung der Phosphorsäure durch die Titrierung des gelben Niederschlages mit Alkali.* Man l. 1 g des Phosphats in HNO_3 und verdünnt, ohne einzudampfen oder zu filtrieren, auf 250 ccm. 25 ccm werden mit NH_3 neutralisiert und darauf mit 5 ccm HNO_3, D. 1,4, versetzt. Man fügt 10 ccm gesättigte Ammonnitratlsg. und ca. 20 ccm W. hinzu, kocht und setzt, nachdem man die Flamme weggenommen hat, eine wässerige Lsg. von 90 g Ammoniummolybdat in 1 l W. in Portionen von je 5 ccm so oft hinzu, bis ein erneuter Zusatz keine Fällung hervorruft. Durch Anwendung einer wss. Molybdatlsg. bewirkt man, dafs der Nd. sofort auftritt, und dafs die Lsg. nur in geringem Überschufs zugegen zu sein braucht. Man läfst absetzen, dekantiert durch ein Filter, wäscht den Nd. mit W. durch Dekantierung, l. in gemessener Kalilauge und mifst nach Zufügung von Phenolphtaleïn den Überschufs der Kalilauge mit Säure zurück. Die Einwirkung des Alkalis auf den gelben Nd. erfolgt nach der Gleichung:

$$6NH_4.P_2O_5.24MoO_3 + 23Na_2CO_3 + H_2O = (NH_4)_4.H_2P_2O_8 + (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 23CO_2.$$

Da 23 Mol. Alkali 1 Mol. P_2O_5 äquivalent sind, mufs eine Lsg., von der 1 ccm 1 mg P_2O_5 entspricht, 0,3265 — normal sein. (Franklin Inst. Chem. Sect. 19/9. 93.; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 382—95.) BODLÄNDER.

C. B. Dudley und **F. N. Pease**, *Methode zur Bestimmung von Phosphor im Stahl.* (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 519—26.; C. **93**. I. 957.) BODLÄNDER.

Max Teich, *Die Methode von Pettersson und Palmquist zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* Vf. hat die Resultate, welche der genannte Apparat (**87**. 1364) liefert, mit denen der PETTENKOFER'schen Methode verglichen. Sie stimmen bis auf ganz geringe Differenzen überein. Nach PETTENKOFER's Verf. erhält man etwas höhere Zahlen, als mit dem PETTERSSON-PALMQUIST'schen. Auch die Handlichkeit des letzteren bietet oft grofsen Vorteil, wobei die Einfachheit der Füllung mit der zu untersuchenden Luft besonders hervorgehoben wird. Für die Luftprobeentnahme aufserhalb des Laboratoriums empfiehlt Vf. den Apparat von FOSSEK (**87**. 1055); die CO_2 bestimmt man dann mit dem erstgenannten Apparate. (Arch. Hyg. **19**. 38—50. Wien. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

C. B. Dudley und **F. N. Pease**, *Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.* Die von der Pennsylvania Railroad Company vorgeschriebene Methode beruht auf der Abscheidung des Kohlenstoffs durch Kupferchloridchlorkalium. Alle Einzelheiten der Ausführung der Bestimmung, der anzuwendenden Apparate u. der Reagenzien werden genau vorgeschrieben. Die Auflösung des Eisens im Kupferchloridchlorkalium wird sehr erheblich durch ein Rührwerk beschleunigt, durch welches der Inhalt von zwölf Gefäßen gleichzeitig umgerührt werden kann. Es gelingt hierdurch, 3 g Eisen oder Stahl in 7—45 Minuten vollständig in Lösung zu bringen. Die Kupferlsg. wird durch Auflösung von 10 Pfund des käuflichen Salzes in 13 l W., Filtration durch geglühten Asbest und Zufügung von 1 l HCl, D. 1,20, hergestellt. Zur Absorption von Chlorverbb., welche beim Verbrennen von Kohle, aus der sie nicht völlig ausgewaschen werden können, entweichen könnten, befindet sich in dem aus Porzellan hergestellten Verbrennungsrohr hinter dem Kupferoxyd Silberblech und hinter dem Rohr ein Absorptionsgefäß mit Ferrosulfat und eins mit Silbersulfat. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 526—41.) BODLÄNDER.

Vizern, *Volumetrische Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums.* Man titriert eine absolut neutrale Lsg. eines Salzes bei Kochhitze mit N.-Na_2CO_3-Lsg. u. Phenolphtaleïn als Indikator bis zur Rosafärbung unter stetigem Umrühren der Fl. — Resultate ziemlich befriedigend. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 442—43.) HEFELMANN.

Philip E. Browning, *Der Einfluß von freier Salpetersäure und von Königswasser auf die Fällung von Barium als Sulfat.* (Chem. News **68**. 264—65; C. **93**. I. 1090.) BODLÄNDER.

Albert Heiser, *Zur Analyse des Portlandcementes, mit besonderer Berücksichtigung der Magnesiabestimmung.* Vf. schließt 1 g des mit W. angerührten Cements mit konz. HCl auf u. bestimmt das in HCl Unl. besonders. Nach dem Abdampfen der HCl-Lsg. trocknet man den Rückstand behufs völliger Abscheidung von SiO_2 bei 130—140°, bis die M. absolut nicht mehr sauer riecht, befeuchtet dann nach dem Erkalten mit mäßig konz. HCl, läßt $^1/_4$ Stde. stehen, sd. unter Zusatz von W. auf und filtriert nach dem Absitzen, worauf man nochmals W. und einige Tropfen HCl hinzugiebt, wieder aufkocht, filtriert u. SiO_2 auf dem Gebläse glüht etc. SiO_2 enthält fast stets Fe und Al und ist daher wie üblich zu prüfen. — Das Filtrat von SiO_2 wird zum beginnenden Sd. erhitzt, mit HNO_3 oxydiert und mit NH_3 gefällt. Der Nd. $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ wird wieder mit HCl und etwas HNO_3 gel. und mit NH_3 gefällt. Im Filtrate bestimmt man durch doppelte Fällung mit OH_4-Oxalat CaO und im rückständ. Filtrat vom CaO die MgO. Das Filtrat vom CaO wird über freier Flamme bis zur Verjagung aller NH_4-Salze erhitzt, der Rückstand mit W. und einigen Tropfen HCl aufgenommen, die Lsg. zum Sd. erhitzt und filtriert. Auf dem Filter verbleibt 0,01—0,04% Unl. Das Filtrat enthält meist noch 0,10% Al_2O_3 und Fe_2O_3 sowie oft noch 0,03—0,07% CaO, die zu entfernen sind. Die Differenz zweier Analysen betrug für MgO nur 0,00—0,06%. (Thonind.-Ztg. 1893. Nr. 43; Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 387—88.) HEFELMANN.

R. W. Mahon, *Die Einwirkung von Platin auf Eisenlösungen.* Wenn man ein Eisenerz mit Natriumcarbonat in einem Platintiegel schmilzt, wird eine gewisse Menge Platin von der Schmelze aufgenommen und geht bei Behandlung derselben mit HCl in Lsg. Wenn man 7 g Natriumcarbonat wenige Minuten mit Eisenerz über dem Gebläse schmilzt, gehen etwa 0,0008 g Platin in Lsg. Die Ggw. von Platin kann bei der Titration der Lsg. in HCl mit Zinnchlorür und Zurückmessung des Überschusses mit Sublimat und Dichromat Fehler hervorrufen, die außer Verhältnis zu der geringen Menge des Platins sind. Man fällt deshalb am besten das Eisen aus der Lsg. der Schmelze mit NH_3, filtriert, wäscht, l. es wieder in Säure und titriert

die so erhaltene platinfreie Lsg. — Die frühere Angabe des Vfs. (**93**. II. 291), daſs bei der von ihm vorgeschlagenen Methode überschüssiges Zinnchlorür einen durch Quecksilber und Platin gefärbten Nd. von Merkurochlorid gebe, ist irrtümlich; es fällt Merkuroplatinit. (Amer. Chem. J. **15**. 578—82. Nov. 1893.) BODLÄNDER.

John W. Langley, *Arbeiten der Kommission für internationale Normen der Analyse von Eisen und Stahl.* Die amerikanische Kommission hat sich namentlich mit den Methoden der *Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs* beschäftigt. Bei der Kupferchloridmethode führt die Anwendung des Ammoniumdoppelsalzes Schwierigkeiten mit sich, weil dieses kaum ganz frei von Pyridin und anderen Teerprodd. erhalten werden kann. Es wird deshalb die Anwendung von Kupferchloridchlorkalium empfohlen. Das Lösungsmittel soll, entgegen der allgemeinen Annahme, nicht neutral sein, sondern durch Zusatz 5—10%ig. konz. HCl **stark sauer** gemacht werden. Es wird auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, die daraus entsteht, daſs Chlorverbb., die dem Kohlenstoff anhaften, bei der Verbrennung desselben in die Absorptionsgefäſse gelangen und hierdurch das Gewicht der CO_2 als zu groſs erscheinen lassen. In einem von THOMAS M. DROWN über seine Arbeiten gegebenen Bericht wird auf die einzelnen Fehlerquellen besonders hingewiesen; der bis zum Ausbleiben der Chlorrk. im Waschw. ausgewaschene Kohlenstoff enthält zuweilen trotzdem Chlor, u. um dieses unschädlich zu machen, wird in dem Ende des Verbrennungsrohrs ein Silberblech erhitzt, und vor die mit Kali beschickten Absorptionsgefäſse wird ein Gefäſs mit Ferrosulfatlsg., die durch H_2SO_4 stark angesäuert ist, und ein Gefäſs mit Bimstein eingeschaltet, das mit wasserfreiem Kupfersulfat imprägniert ist. Die von DROWN für den Kohlenstoff erhaltenen Zahlen variieren von 1,030—1,057. (WORLD's Congress of Chemists. Chicago. [22/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 448—54.) BODL.

R. Seeliger, *Quantitative Trennung von Ferriphosphat, Manganophosphat, Calcium- u. Magnesiumphosphat.* Zunächst behandelte Vf. genannte Phosphate für sich, um aus den gesammelten Erfahrungen eine Scheidungsmethode abzuleiten. 1. **Ferriphosphat.** Fe läſst sicht exakt durch $KMnO_4$ titrieren nach vorgängiger Reduktion mit Zn. Auch die jodometrische Fe-Bestimmung lieferte exakte Resultate. Fe läſst sich aus Fe^{III}-Phosphat durch NH_4HS unter Zusatz von Weinsäure abscheiden als FeS, das zu Fe_2O_3 oxydiert wurde. Im Filtrat von FeS wurde P_2O_5 durch Magnesiamischung direkt gefällt. Eine Trennung mittels schm. K-$NaCO_3$ wurde nur nach Zusatz von KNO_3 u. SiO_2 erreicht. — 2. **Manganophosphat.** Mn lieſs sich durch $KMnO_4$, wie Fe, bei Ggw. von P_2O_5 titrieren. Auch die Mn-Bestimmung in Form von $Ag_4OMn_2O_3$ mittels $AgNO_3$ nach RÖSSLER gelang. Endlich lieſs sich Mn von P_2O_5 durch Schm. mit Na_2CO_3, KNO_3 und SiO_2 trennen. — Unter der Annahme, daſs Ferriphosphat in Essigsäure unl. sei im Gegensatze zu den drei übrigen Phosphaten, wurden Trennungsverss. angestellt. Es zeigte sich jedoch, daſs sich Ferriphosphat doch in geringem Maſse in Essigsäure l., auch wenn es vorher geglüht worden war. Binnen 15 Minuten löste z. B. 10%ige Säure 0,07% feuchtes, 0,06% trockenes und 0,01% geglühtes Ferriphosphat etc.

Zur Trennung der vier Phosphate ist das bekannte Verfahren zur Trennung von alkalischen Erden von P_2O_5 durch Erhitzen mit Na-Acetat unter Zusatz von $FeCl_3$ geeignet. Ca und Mg gehen als Acetate in Lsg., während Fe und Mn mit der gesamten P_2O_5 gefällt werden. Fe wurde mit J, Mn mit $KMnO_4$ und P_2O_5 mit Mo-Lsg. bestimmt.

Zur quantitativen Scheidung der vier Phosphate eignet sich auch das Schm. mit Na_2CO_3, KNO_3 u. SiO_2. Ausführung: 0,2—0,3 g Substanz werden im Pt-Tiegel mit der zehnfachen Menge einer innigen Mischung von Na_2CO_3, KNO_3 und SiO_2 vermischt, zuerst vorsichtig mit dem Bunsenbrenner, dann, 30—40 Minuten lang, über dem Gebläse erhitzt, bis eine ruhig flieſsende, dunkelblaugrüne Schm. erzielt ist.

Man laugt die Schm. sofort mit h. W. aus, leitet ein paar Gasblasen H_2S ein, um das partiell gebildete K_2MnO_4 zu reduzieren. Etwaiges Unl. wird in HCl gel. u. die Lsg., mit Na_2CO_3 übersättigt, der übrigen Schm. zugefügt. Unter Umrühren erhitzt man zum Sd. und läfst 12 Stdn. stehen. Die Basen sind als Carbonate u. Silikate im Nd., während P_2O_5 als Na-Phosphat gel. ist. Der Nd. wird wie üblich von SiO_2 befreit. Im Filtrat der Carbonate und Silikate wird nach Abscheidung der SiO_2 aus salzsaurer Lsg. nach Übersättigen mit NH_3 durch Magnesiamischung P_2O_5 gefällt. — Die salzsaure, SiO_2-freie Lsg. der Basen wird mit NH_3 möglichst neutralisiert und nach Zusatz von Na- oder NH_4-Acetat bei Siedehitze mit Br-Wasser, Mn als MnO_2 gefällt. Der bräunliche Nd. enthält jedoch nicht nur alles Mn als Superoxydhydrat, sondern auch alles Fe als bas. Acetat. Der Nd. wird heifs abgesaugt, mit verd. HCl k. gel., die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und Fe von Mn durch Na-Acetat wie üblich getrennt. Das Filtrat von Fe und Mn enthält Ca und Mg, zuweilen mit Spuren Mn. Man engt es deshalb bis auf wenige Kubikzentimeter ein und sammelt die leichten Flöckchen auf einem kleinen Filter besonders. Ca u. Mg werden nach bekanntem Verff. getrennt. (Pharm. Centr.-H. [N. F.] **14**. 685—87. Diss. Erlangen.) HEFELMANN.

C. B. Dudley und **F. N. Pease**, *Die Notwendigkeit von Normalmethoden für die Analyse von Eisen und Stahl nebst einigen Vorschlägen für Normalmethoden.* Die Vff. entwickeln die Gründe für die Einführung von Normalmethoden. Der Umstand, dafs bei irgend einer Methode solche Zahlen erhalten werden, die mit der bekannten Zus. einer bestimmten Normalprobe übereinstimmen, ist keine genügende Garantie für die Richtigkeit der Methode, weil dieselbe bei Proben anderer Zus. sich als fehlerhaft erweisen kann. Die Übereinstimmung zweier Analysen innerhalb folgender Grenzen ist eine genügende: C 0,01%, P 0,005%, S 0,005%, Si 0,01%, Mangan 0,01%, Cu 0,005%. Die Pennsylvania Railroad Company, deren Chemiker die Vff. sind, hat bestimmte Normen für die Analyse aufgestellt, und diese Normen werden in die Kaufkontrakte aufgenommen. (Worlds Congress of Chemists. Chicago. [21/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 501—18.) BODLÄNDER.

E. Nihoul, *Bestimmung von Eisen in Erzen auf jodometrischem Wege.* (Stahl u. Eisen. **13**. 1046. — C. **93**. I. 995.) BODLÄNDER.

Jesse Jones, *Rasche Bestimmungen des Mangans in Manganbronze.* Der Vf. teilt mit, dafs er das Mangan nach der Chloratmethode bestimmt. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 414—15.) BODLÄNDER.

P. Bayrac, *Untersuchung von Verzinnung. — Volumetrische Bestimmung des Bleies.* Die Methode besteht in der Titrierung des Bleinitrats mit Dinatriumphosphat bei Ggw. von Natriumacetat, da das entstehende Bleiphosphat in Essigsäure unl. ist. Man fällt die Bleilsg. mit der Normalphosphatlsg. im Überschufs und titriert letzteren wieder mit Normalbleinitrat unter Benutzung der Tüpfelprobe, Jodkalium als Indikator, zurück. Die Dinatriumphosphatlösung enthält 11,922 g krystall. Salz im Liter, die Bleinitratlsg. 15,99 g im Liter. 0,1 ccm der letzteren wird von 0,1 ccm der Phosphatlsg. genau gefällt und enthält 0,001 g Pb. Die Natriumacetatlsg. ist 3%ig, die Jodkaliumlsg. 10%; aufserdem braucht man noch eine 10%ige Natronlsg.

1 g des zu untersuchenden Zinns wird in bekannter Weise mit HNO_3 erhitzt, bezw. eingedampft, der Rückstand mit 20 ccm W. und 20 ccm der obigen Natronlauge auf dem Wasserbade 10 Minuten digeriert, wobei andere Metalle, wie Kupfer u. Eisen ungel. zurückbleiben. Man filtriert die alkal. Bleilsg. ab, säuert das Filtrat mit HNO_3 schwach an, dampft zur Entfernung des Salpetersäureüberschusses ein u. nimmt den Rückstand mit 10 ccm h. dest. W. auf, worauf man 3 ccm der Acetatlsg. hinzufügt. Dann läfst man Tropfen auf Tropfen der Normalphosphatlsg. aus einer

Bürette zufliefsen, bis ein Probetropfen der Fl. durch Jodkalium keine Färbung mehr giebt. Braucht man hierzu mehr als 5 ccm der Phosphatlsg., so mufs man die Fl. auf dem W.-Bad ekonzentrieren, bringt letztere dann in ein graduiertes Gefäfs u. setzt tropfenweise die normale Bleilsg. hinzu, bis eben die Jodkaliumreaktion eintritt. Die Berechnung des Bleigehaltes ergiebt sich aus der Konzentration obiger Lsgg.

Für die Unters. sehr bleireicher Zinnproben wendet man vorteilhaft an a. eine Lsg. von 59,61 g Na_2HPO_4 im Liter; b. eine Lsg. von 79,95 g $Pb(NO_3)_2$ im Liter. 0,1 ccm von a. fällen 0,005 g Pb; aufserdem nimmt man von den anderen Lsgg. gröfsere Mengen, ungefähr 100 ccm. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 500—7. 1/12. 93.)

PROSKAUER.

W. Hampe, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der fremden Metalle in Handelskupfern.* Die Methode beruht auf der Entfernung der Hauptmenge des Kupfers als Rhodanür. Man l. 25 g Kupfer in einem Gemisch von 200 ccm W., 100 ccm reiner konz. H_2SO_4 und 45—46 ccm HNO_3, D. 1,210. Die Menge der HNO_3 ist nach der Gleichung $3Cu + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO$ berechnet, H_2SO_4 ist im grofsen Überschufs angewandt, um bei der Verdünnung die Ausscheidung von basischen Wismut- und Antimonsalzen zu verhindern. Man setzt nach beendeter Auflösung 200 ccm zu, filtriert von einer etwaigen Ausscheidung von Bleisulfat und Antimonaten des Kupferoxyds oder Wismutoxyds ab und untersucht diese besonders. In die Lsg. leitet man unter Erwärmung auf 40° einen raschen Strom SO_2, bis alle Stickoxyde verdrängt sind und die Lsg. deutlich nach SO_2 riecht, filtriert nach Zufügung von 2 Tropfen HCl vom etwa ausgefälltem Silber ab, versetzt das Filtrat mit der berechneten oder einer etwas kleineren Menge Rhodankalium, leitet SO_2 durch, bis die Lsg. deutlich danach riecht, und verdünnt auf zwei Liter. Man filtriert durch ein trockenes Filter ein bestimmtes Volumen (ca. 1800 ccm), verdunstet daraus die SO_2 u. bestimmt die fremden Metalle nach den üblichen Methoden. Für die Berechnung der abfiltrierten Menge auf das Gesamtvolumen ist zu beachten, dafs von den zwei Litern des letzteren das Volumen des Kupferrhodanürniederschlages abzuziehen ist. D. desselben wurde zu 2,999 bestimmt; das Rhodanür aus 25 g Kupfer nimmt also einen Raum von 15,983 ccm ein. Zur Prüfung wurde ein Paschkoffkupfer bekannter Zus. mit gewogenen Mengen Antimon, Zinn, Arsen u. Wismut versetzt und nach dieser Methode mit befriedigender Genauigkeit untersucht. Die Ausführung der Bestimmung der fremden Metalle erfordert acht Tage, nach älteren Methoden 5—6 Wochen. (Chem.-Ztg. **17**. 1691—92. 18/11. 93. Clausthal.) BODL.

A. Classen, *Zur Trennung des Kupfers vom Wismut.* Vf. polemisiert gegen die wiederholte Kritik seiner quantitativen Analyse durch Elektrolyse durch SMITH (**93**. II. 986.) (Z. anorg. Ch. **5**. 299.) MUHLERT.

Tanret, *Über die Kaliumquecksilberjodid- und Jodjodkalium-Reagenzien.* 1. Alkaloide. Kaliumquecksilberjodid ist bekanntlich ein wertvolles Reagens auf Alkaloide. Lsgg. dieses Doppelsalzes tragen in verschiedenen Ländern die Namen Reagens von WINCKLER, PLANTA, DELFS, MAYER und VALSER. Diese Autoren stellen jedoch das Reagens nicht alle in derselben Weise dar. DELFS, GROVE und VALSER erhalten es durch Sättigen einer KJ-Lsg. mit HgJ_2, MAYER dagegen l. in 1 l W. 13,546 g $HgCl_2$ und 49 g KJ. DELFS und GROVE geben die Konz. der Lsg. nicht an, während VALSER eine 10%ig. Lsg. des KJ vorschreibt. In MAYER's Reagens sind neben 1 Mol. HgK_2J_4 gel. 2 Mol. KJ u. 2 Mol. KCl, in den anderen Reagenzien, wo eine mehr konz. KJ-Lsg. zur Verwendung kommt, ist ein geringer Überschufs an HgJ_2 vorhanden. Eine kalt gesättigte KJ-Lsg. löst auf 4 Mol. KJ 3 Mol. HgJ_2, enthält also die Doppelverb. $[HgJ_2]_3K_2J_2 + HgJ_2K_2J_2$ gel. Da nun die Verb. $[HgJ_2]_3K_2J_2$ durch W. in unl. HgJ_2 und $HgJ_2K_2J_2$ zers. wird, so enthält die verd. Lsg. nur HgK_2J_4 gel. VALSER's Reagens ist konz. genug, um einen Teil

der Verb. $[HgJ_2]_2K_2J_2$ gel. zu halten. 100 ccm 10%ig. KJ-Lsg. lösten bei 20° 14,73 g HgJ_2, während die Theorie für die Verb. $HgJ_2.K_2J_2$ 13,68 g u. für die Verb. $[HgJ_2]_2K_2J_2$ 21,44 g verlangt. Die Behauptung, daſs VALSER's Reagens eine Lsg. der Verb. $[HgJ_2]_2K_2J_2$ repräsentiere, ist also nur bedingt richtig.

Da alle HgJ_2-Verbb. der Alkaloide in KJ-Lsg. mehr oder weniger l. sind, so ist im allgemeinen VALSER's Reagens dem MAYER'schen vorzuziehen, das allerdings für Strychnin u. Brucin äuſserst empfindlich ist (1 : 50 000).

Jodjodkalium ist 1832 zuerst von BOUCHARDAT zum Alkaloidnachweis im Harn empfohlen worden. Die Lsg. enthält 1 Teil J und 1 Teil KJ auf 50 ccm W. Es bestehen jedoch noch andere Vorschriften für die Darst. dieses Reagens, so z. B. 1,27 g J auf 5 g KJ, welche aber weniger empfehlenswert sind, da die mit Jodjodkalium erzeugten Ndd. in KJ-Lsg. l. sind.

Die HgJ_2-Verbb. der Alkaloide sind ll. in A. u. Essigsäure, swl. in verd. Essigsäure. Auf Alkaloide zu unters. Fll. müssen daher frei von A. sein und dürfen nur möglichst wenig Essigsäure enthalten. Man setzt das Reagens tropfenweise zu der Fl., bis ein Nd. oder eine Trübe entsteht, aber nicht umgekehrt die Fl. zu überschüssigem Reagens. Diese Regel gilt auch für das Jodjodkaliumreagens. — Über die Rk. der auf Alkaloide zu prüfenden Fl. existieren verschiedene Angaben. Manche operieren in neutraler, andere Autoren in schwach sauerer Lsg. Vf. gelangte auf Grund zahlreicher Verss. zu folgenden Vorschriften: 1. VALSER's Reagens fällt mit

Empfindlichkeit der Reagentien.

	MAYER's Reagens.	VALSER's Reagens.	VALSER's Reagens + $^1/_{10}$ NaOH.	BOUCHARDAT's Reagens.
Atropin u. Atropinsalze . .	7 000	40 000	—	75 000
Caffeïn	—	600	—	20 000[1]
Cocaïn u. Cocaïnsalze . . .	60 000	240 000	—	300 000
Codeïn	3 000	40 000	—	270 000
Codeïnsalze	8 000	40 000	—	270 000
Cinchonin u. Cinchoninsalze	60 000	150 000	—	150 000
Cicutinsalze	1 500	8 000	66 000	32 000—5000[2]
Colchicin	500	2 000	—	—[3]
Colchicinsalze	10 000	75 000	—	—[4]
Ergotinsalze	100 000	100 000	—	70 000
Isopelleterin	12 000	40 000	24 000[5]—40 000[6]	40 000
Isopelleterinsalze.	40 000	50 000	—	100 000
Methylpelleterin	300	2 000	—	90 000[7]
Methylpelleterinsalze . . .	5 500	15 000	—	90 000[7]—18 000[8]
Morphinsalze	2 000	10 000	—	30 000
Nikotin	1 200	100 000	—	240 000—100 000
Nikotinsalze	17 000	600 000	—	600 000—110 000[8]
Pelleterin	400	1 500	40 000[9]	17 000
Pelleterinsalze.	750	1 500	40 000	17 000
Pilocarpinsalze , ...	9 400	60 000	—	200 000
Pseudopelleterin	—	500	—	40 000
Pseudopelleterinsalze . . .	1 000	16 000	—	60 000
Chinin	150	300 000	—	240 000
Chininsalze	180 000	480 000	—	440 000
Solanin	1 000	2 000	—	—[10]
Theobromin	—	—	—	5 000[11]

[1] Mit verd. H_2SO_4. — [2] Mit Überschuſs von KJ. — [3] Mit Essigsäure. — [4] Mit $^1/_8$ H_2SO_4. — [5] Nach einigen Minuten. — [6] Nach einigen Stunden. — [7] Frei oder Salz. — [8] Überschuſs von KJ. — [9] Nach einigen Minuten. — [10] Mit H_2SO_4. — [11] Mit H_2SO_4.

derselben Empfindlichkeit die meisten nichtflüchtigen Alkaloide, seien sie mit Säuren gel. oder nicht, also sowohl in saurer, neutraler oder schwach alk. Lsg. — 2. Die Rk. ist weit empfindlicher mit den Salzen flüchtiger Alkaloide als mit den freien Alkaloiden. — 3. Einige Salze flüchtiger Alkaloide, welche so verd. sind, daſs sie mit VALSER's Reagens allein keine Ndd. mehr liefern, geben noch Ndd. auf Zusatz einiger Tropfen 1 : 10 verd. NaOH-Lsg. Diese Ndd. können mit denen verwechselt werden, die ein NH_4-Salz liefert, da sie weiſs sind und sich in überschüssigem Alkali l. oder in A. Diese charakteristische Rk. kommt nur einer beschränkten Zahl von Alkaloiden zu; auch Anilin verhält sich so. — 4. Auch viele Nichtalkaloide werden in saurer Lsg. durch VALSER's Reagens und BOUCHARDAT's Lsg. gefällt; die Alkaloide sind dann in der neutralisierten Lsg. aufzusuchen. — Caffeïn, Colchicin und andere schwache Basen lassen sich auf genannte Arten nicht entdecken. Kaliumquecksilberjodid ist ein wenig empfindliches Reagens auf Caffeïn, giebt dagegen bei Ggw. von verd. H_2SO_4 oder einer anderen Mineralsäure mit BOUCHARDAT's Jodjodkalium-Reagens noch in $^1/_{20000}$ Verd. eine deutliche kermesrote Färbung. Ähnliches gilt auch für Theobromin. Colchicin verhält sich gegenüber VALSER's Reagens wie ein Gemisch von zwei Alkaloiden, von denen das eine bei Ggw. freier Essigsäure, das andere bei Ggw. freier H_2SO_4 oder einer anderen Mineralsäure einen gelben Nd. liefert, wie schon FLÜCKIGER hervorhob. (Wird fortgesetzt.) (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 433—41.) HEFELMANN.

Tanret, *Über die Reagenzien auf Basen: das Jodkaliumquecksilber und Jodjodkalium.* (Forts.) In einer neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von Glucosiden bringt das Jodkaliumquecksilber keine Fällung hervor; dagegen tritt letztere bei Ggw. von verd. H_2SO_4 ein. Die dabei entstehende Doppelverb. ist l. in A. Die Digitalinverb. ist in Ä. l., sonst zersetzt Ä. die Ndd. in ihre Komponenten. Die Rk. tritt auſser beim Vincetoxin noch beim Convallamarin, Aurantiamarin, beim Digitalin und dem amorphen Digitalin ein. Bei Convallamarin- und Digitalinlsg. tritt sie noch in Verdünnungen von 1 : 3000, beim amorphen Digitalin sogar noch von 1 : 10 000 deutlich ein.

Albuminoide. Diese geben mit dem Quecksilberkaliumjodid von den Alkaloiden durch ihr gelatinöses Aussehen unterscheidbare Fällungen. Als Reagens, besonders für die Harnunters., verwendet man auf 60 ccm W. 3,32 g KJ, 1,35 g $HgCl_2$ und 20 ccm Eg. Die Lsg. verändert zwar beim Aufbewahren ihre gelblichgrüne Farbe, wird aber dadurch nicht in ihrer Wirkung auf Eiweiſs beeinträchtigt. Der Nd. ist selbst bei Ggw. von Säure in einem Überschuſs des Eiweiſs l., aber unl. in einem Überschuſs des Reagens, in Essigsäure, Jodkaliumlsg., A. und Ä. Seine Zus. entspricht der Formel HgJ.Alb. (= Eiereiweiſs). — *Peptone* werden damit nur in saurer Lsg. gefällt; der Nd. ist in der Wärme l., läſst sich aber durch gewisse Eigenschaften von den Alkaloidfällungen differenzieren. Will man Albumine, Peptone u. Alkaloide von einander trennen, so säuert man das Gemisch mit H_2SO_4 an, versetzt es mit einem Überschuſs des VALSER'schen Reagens und kocht; der Nd. enthält die Albumine. Beim Erkalten des Filtrates fallen die Peptone und Alkaloide heraus. Man schüttelt einen Teil davon mit so viel Ä., daſs die Fll. sich trennen. Beim Verdampfen des Ä. bleibt das Jodquecksibersalz der Alkaloide mit rotem HgJ_2 verunreinigt zurück; man kann diese dann nach bekannten Verff. nachweisen. Aus der wss. Lsg., die nach der Ausschüttelung mit Ä. zurückbleibt, können durch das oben beschriebene Quecksilberkaliumjodid die Peptone gefällt werden. — Wie die anderen Albuminoidsubstanzen wird auch die *Gelatine* nur in saurer Lsg. durch das Quecksilberkaliumjodid niedergeschlagen. Die Rk. tritt noch in Verdünnungen von 1 : 180 000 Gelatine ein. Der Nd. ist in h. angesäuertem W. l., er ballt sich nicht, wie derjenige mit VALSER's Reagens, zu einer elastischen Masse zusammen. — *Caseïn* giebt mit dem Quecksilberkaliumjodid in saurer Lsg. einen in A. l. Nd.

Das Jodjodkalium verhält sich analog wie das besprochene Reagens den Glucosiden und Albuminoidsubstanzen gegenüber, auch bezüglich seiner Empfindlichkeit. Mit dem Reagens von BOUCHARDAT entsteht in normalen Harnen häufig ein Nd., welcher von einem bisher unbekannten Körper herrührt. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 490—99. 1/12. 93.) PROSKAUER.

Giulio Morpurgo, *Die Reaktionen, welche das Sesamöl charakterisieren.* Die sogenannte BAUDOUIN'sche Rk. mit HCl und Zucker stammt in Wirklichkeit aus dem Jahre 1860 und wurde von CAMOIN angegeben. Diese Rk. ist bekanntlich äufserst empfindlich für den Nachweis von Sesamöl in Gemischen mit anderen Ölen; nur bei dem durch Tierkohle filtrierten Sesamöl tritt sie schwächer auf. Die Ursache der Farbreaktion wurde von MERKLING, FOCKE und neuerdings von FABRIS und VILLAVECCHIA (**93**. II. 777) genauer studiert. MERKLING erkannte schon 1887, dafs der Träger ber Rk. eine spezifische harzartige Substanz sei, welche sich durch Eisessig dem Sesamöl entziehen läfst. Andere Forscher fanden bekanntlich, dafs gewisse Olivenöle aus Nordafrika und Süditalien eine der BAUDOUIN'schen Rk. ähnliche Rotfärbung ergeben, dafs aber die bei 110° getrockneten Fettsäuren aus sämtlichen Olivenölen keine Rötung mehr zeigen. Die Rotfärbung bei Olivenölen zeigt stets eine violette Nuance, die sich von der Purpurrotfärbung des Sesamöls unschwer unterscheiden läfst. CHAMBOWET und ROCHE fanden auch bei gewissen Erdnufsölen und den daraus isolierten Fettsäuren einen positiven Ausfall der BAUDOUIN'schen Rk., so dafs man sich auf diese allein nicht mehr verlassen kann. — GASSEND (**92**. I. 459) hat eine Modifikation von BAUDOUIN'schen Rk. angegeben, welche in vielen Fällen brauchbarer ist als die ursprüngliche Rk. F. J. TOCHER benutzt an Stelle des Zuckers bei der BAUDOUIN'schen Rk. Pyrogallol. 2 g Pyrogallol werden in 30 ccm HCl (D. 1,19?) gel. und 15 g dieser Lsg. mit dem gleichen Volum A. tüchtig geschüttelt. Hierauf läfst man die Mischung stehen, bis sie sich in zwei Schichten getrennt hat, hebt die saure mittels Pipette heraus und erwärmt sie 5 Minuten lang. Bei Ggw. von Sesamöl wird die Fl. blaustichig rot gefärbt und setzt am Boden einen roten Nd. ab. Andere Öle liefern diese Rk. nicht, die in Gemischen von anderen Ölen mit wenig Sesamöl noch deutliche Rot-, bezw. Rosafärbungen ergiebt. — Von entscheidendem Gewicht soll die neuerdings von VILLAVECCHIA und FABRIS (**93**. II. 777) angegebene Rk. mit Furfurol, HCl u. Chlf. sein. — Zum Nachweis von Sesamöl können ferner noch die Jodzahl, die MAUMENÉ'sche Rk. etc. dienen. (Pharm. Post **26**. 537—38.) HEFELMANN.

A. Jaworowsky, *Neue Reaktionen auf Traubenzucker, Aldehyde und Ketone.* Vf. beschreibt eine Anzahl Rkk. von Traubenzucker mit Nitroverbb., Quecksilber- u. Eisensalzen etc., die sich nach seiner Meinung zum Nachweis des Zuckers, sowie auch in manchen Fällen von Aldehyden und Ketonen eignen. (Pharm. Post **26**. 549—50. 19/11. 93.) SACHSSE.

A. Jaworowsky, *Die Prüfung der Jodoformgaze.* Vf. bringt ein neues Verf. in Vorschlag, das etwas kompliziert ist. — 1. Man nimmt 2 Stück der Gaze von gleichem Gewicht (5 g); das eine dient zur CHJ_3-Bestimmung, das andere zur Bestimmung des Gewebes. Das erste Stück wird in kleine Teile zerschnitten, in einen Kolben von 1—1½ l gebracht, mit 500—600 ccm W. und 30—40 g $CaCl_2$ übergossen u. auf dem Sandbade destilliert. CHJ_3 geht mit Wasserdämpfen, die gut gekühlt werden müssen, über. Das Destillat läfst man 5—6 Stunden bei 20° stehen, worauf man einen Teil des W. abhebert und den Rest mit PAe. ausschüttelt. Die PAe.-Extrakte läfst man bei Zimmertemperatur verdunsten, und bestimmt man auf eine der folgenden Arten: a. CHJ_3 wird im Kolben mit 4 ccm verd. H_2SO_4 übergossen, zu der 6—10 Tropfen HNO_3 zugesetzt sind. Die Mischung wird umgeschüttelt, wobei J abgeschieden wird, mit 30 ccm W. verd. und wiederholt mit CS_2 extrahiert. Die

erhaltene J-Lsg. wird mit 40—120 ccm $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. bis zur völligen Entfärbung geschüttelt, mit Kleisterlsg. versetzt u. mit $^1/_{10}$Normal-J-Lsg. zurücktitriert. Da die vom CS_2 befreite saure Fl. etwas entfärbtes J enthalten kann, behandelt man dieselbe mehrere Stunden lang mit Zn, gießt sie in einen Kolben, versetzt mit einigen Tropfen H_2SO_4 und HJO_3 und schüttelt sie mit CS_2 aus. — b. Oder man giebt zu dem im Kolben befindlichen CHJ_3 ca. 2 g $KClO_3$ und 10 g HCl und schüttelt von Zeit zu Zeit durch. Schließlich fügt man noch etwas Zn und 10—15 ccm verd. HCl hinzu. Nach einigen Stunden wird die farblose Fl. mit HJO_3 vermischt, mit CS_2 ausgeschüttelt und weiter, wie unter a. beschrieben, verfahren.

Zur Gazebestimmung wird das zweite Stück mit Bzn., dann mit Ä. behandelt, getrocknet und gewogen. — Das nach *a* bestimmte CHJ_3 wird in Prozenten nach folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{\left\{[(a-b).0{,}0127] + \left[(c-d) \cdot \frac{127}{12\,000} + \frac{e}{14{,}00}\right]\right\} \times 39{,}400}{381 \,.\, f},$$

wobei a = ccm $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$; b = ccm $^1/_{10}$Normal-J-Lsg. (beim Zurücktitrieren); c = ccm $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$ und d = ccm $^1/_{10}$Normal-J-Lsg. (zum Titrieren des entfärbten J); e = ccm des abgeheberten W.; f = Gewicht. Der mit Bzn. behandelten Gaze in Gramm ist. — Das nach *b* bestimmte HCJ_3 wird berechnet nach der Formel $x = \frac{(a-b) \times 25\,019}{22\,860 \,.\, c}$, wobei a = ccm $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$; b = ccm $^1/_{10}$Normal-J-Lsg.; c = Gewicht des Gewebes in Grammen ist. (Pharm. Z. f. Rußland **32**. 725—26.) HEFELMANN.

Franz Musset, *Prüfung des Olivenöles auf Sesamöl.* In ein Medizinglas von 15 g Inhalt mit klarer Wand bringt man 10 g des zu prüfenden Öles, dazu ca. 0,1 g getrockneten Phosphors, verkorkt das Glas, stellt es zur Lsg. des Phosphors in ein Wasserbad und läßt erkalten. Den Stopfen ersetzt man durch lockere Watte und läßt das Ganze bei einer Temperatur stehen, bei welcher das Öl nicht dickflüssig wird. Die durch Oxydation des P. entstehenden Säuren ziehen W. an, schlagen sich am oberen Rande des Öles nieder und rinnen in schmalen, mit einer Lupe erkennbaren Streifen an der Glaswand herab. Ist das Olivenöl rein, so treten nach 24 Stdn. weißlich trübe Streifen auf, die sich nach 48 Stunden am Boden als klarer Ring von gelbbrauner Farbe absetzen. Enthält das Olivenöl 10% Sesamöl, so sind die Streifen noch nach 24 Stunden trübe, wenn man mit der Lupe gerade darauf sieht, während diejenigen Streifen, welche an den Seiten des Gesichtsfeldes liegen, sehr deutlich gelb erscheinen. Nach 48 Stunden sind alle Streifen gelb und brauchen fast 8 Tage, um vollständig herabzurinnen. Der Ring am Boden besteht aus zwei deutlichen Schichten, der unteren des reinen Öles und einer darüber liegenden, tiefer gefärbten und undurchsichtigen. Bei 20% Sesamöl sind die Streifen gelb u. rinnen nicht mehr vollständig herab; die Bodenschicht ist nur noch zur Not erkennbar. Bei 50% Sesamölgehalt im Olivenöl bildet sich an der Oberfläche ein brauner Ring, von dem braune Streifen abrinnen. Dieselben erreichen aber nur eine Länge von 1,5 ccm, dann bleiben sie lange Zeit stationär. An der Oberfläche des Öles bemerkt man schwarze Teertropfen, die bei gelinder Bewegung des Gefäßes zu Boden fallen.

Bringt man zu dem Öl, nachdem sich der Ring gebildet hat, 2 ccm Ammoniak, ohne zu bewegen, so bleibt dasselbe bei reinem Öle ungefärbt, bei sesamölhaltigen wird es hell- bis schwarzbraun. Möglich, daß auch andere Öle, mit denen Olivenöl verfälscht zu werden pflegt, die gleiche oder ähnliche Erscheinungen mit Phosphor geben; jedenfalls ist Olivenöl, welches gefärbte Streifen erkennen läßt, nicht rein. (Pharm. Centr.-H. **34**. 701—2. 7/12. 93. Emmerichenhain.) PROSKAUER.

Emil Nickel, *Über den Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren durch Farbenreaktion.* Vf. versuchte, ob sich die Farbenreaktion des Holzes mit Hilfe von Phloroglucin für den Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren, z. B. im Essig, eigne. Bei Ggw. von 0,5% HCl wurde im Essig noch eine sehr deutliche Farbenreaktion erhalten, wenn der Essig reichlich mit Phloroglucin und einem Stück Koniferenholz, Bambusaholz oder holzschliffhaltigem Papier versetzt und dann zur Lsg. des Phloroglucins kurze Zeit aufgekocht wurde. Die Farbenreaktion tritt meistens bald ein und nimmt beim weiteren Stehen der Lsg. noch zu. Bambusaholz färbt sich zwar am langsamsten, nimmt jedoch innerhalb 12—24 Stdn. eine sehr kräftige Färbung an. (Chem.-Ztg. **17**. 1670.) HEFELMANN.

A. Hilger und **K. Jansen**, *Zum gerichtlich-chemischen Nachweis der Alkaloide und narkotischen Bitterstoffe.* KÜSTER benutzte die Eigenschaft des gebrannten Gipses, färbende Substanzen aufzusaugen und diese dann an Ä., Chlf. etc. schwer abzugeben, zur Reinigung der Opiumalkaloide für forensische Zwecke. Vff. versuchten, dieses Gipsverfahren auch bei anderen Alkaloiden anzuwenden und die Frage zu entscheiden; wie verhalten sich die einzelnen Lösungsmittel, speziell Ä. u. Chlf., sowohl bezüglich ihrer l. Eigenschaft den Alkaloiden gegenüber, als auch in Hinsicht auf die Beschaffenheit der aus den Gipsmassen erhaltenen Auszüge, ob diese stark gefärbt sind oder nicht. Zudem wurde neben einander ein Teil des Objektes mit weinsäurehaltigem A., ein anderer Teil mit weinsäurehaltigem Wasser extrahiert. — A. Versuche mit Strychnin. Fleischmassen und Pflanzenstoffe wurden, mit gleichen Mengen Strychnin versetzt, je zweimal bei 79° sowohl mit weinsäurehaltigem A., als auch mit weinsäurehaltigem W. extrahiert und die erhaltenen Lsgg. nach dem Erkalten auf 30° filtriert, bezw. koliert. Die Extrakte wurden mit $CaSO_4$ auf dem Dampfbad eingetrocknet und die eine Hälfte mit Ä., die andere mit Chloroform extrahiert. Die erschöpften sauren Gipsmassen wurden nach Versetzen mit Na_2CO_3 bis zur stark alkal Rk. in gleicher Weise mit Ä., bezw. Chlf. erschöpft. Die mit weinsäurehaltigem W. dargestellten Extrakte lieferten durchweg hellere Auszüge. Die Ätherextraktionen der sauren Gipsmassen aus weinsäurehaltigem W. waren alkaloidfrei, die aus weinsäurehaltigem A. dagegen enthielten minimale Spuren Strychnin. Die Chloroformextraktionen der sauren Gipsmassen enthielten beachtliche Mengen Strychnin; die Extraktionen der alkal. Gipsmassen zeigten natürlich sämtlich gelöstes und zum Teil auskryst. Strychnin. Wegen der schweren Filtrierbarkeit der aus weinsäurehaltigem W. erhaltenen Extrakte ist die Extraktion mit weinsäurehaltigem A. dennoch vorzuziehen, zumal die Auszüge aus den alkal. Gipsmassen auch hier farblos erlangt werden. — B. Versuche mit Strychnin und Brucin. Gleichzeitig mit diesen beiden Alkaloiden vergiftetes, bereits verwestes Blut, Fleisch etc. wurde sowohl mit H_2SO_4, wie weinsäurehaltigem A. extrahiert. Letzterer Auszug war heller gefärbt. Zur Extraktdicke eingedampft u. dann mit $CaSO_4$ eingetrocknet, wurden die Auszüge 1. mit Ä., 2. mit Chlf. und 3. mit absolutem A. erschöpft. Die sauren Gipsmassen ergaben braune, die alkal. farblose Auszüge. Die Ausschüttelungen der sauren Massen mit angesäuertem W. zeigten sämtlich viel Alkaloid an, gaben aber nicht die charakteristischen Rkk. auf Strychnin und Brucin. Als eine größere Menge des Ätherextraktes mit HCl-haltigem W. ausgeschüttelt und letzteres verdampft wurde, resultierte ein hellgelbes, zu hellen Krystallen erstarrendes Öl, das mit einer großen Anzahl von Alkaloidreagenzien Ndd. lieferte. Es lag offenbar ein Kadaverptomain vor. Dasselbe lieferte keine flüchtige Base bei der Dest. mit MgO und konnte nicht unzers. als freie Base erhalten werden. Mit FROEHDE's und ERDMANN's Reagens, ferner mit konz. H_2SO_4, sowie mit konz. HCl lieferte es eine gelbe Lsg. Rauchende HNO_3 löste mit gelber Farbe. In weinsäurehaltigem W. gel. und mit Phosphormolybdänsäure erwärmt, lieferte es auf NH_3-Zusatz eine blaue Lsg., die an Digitalin erinnerte. Ä. entzieht der sauren Gipsmasse den weitaus größten

Teil des Ptomains, so daſs aus der alkal. Masse mit A. nur noch geringe Mengen erhalten werden. Das Verfahren eignet sich also zur Reinigung der Alkaloide von Ptomainen.

Durch Chlf. wird bereits der sauren Gipsmasse ein groſser Teil der Alkaloide entzogen. Wie die verwesten Fleischmassen wurde ferner auch Kartoffelbrei mit Strychnin und Brucin vergiftet und nach dem nämlichen Schema untersucht, jedoch so, daſs unmittelbar auf einander folgend I mit Ä., II mit Chlf. u. III mit A., sowohl bei der sauren wie bei der alkal. Gipsmasse erschöpft wurde. Der Ätherauszug der sauren Gipsmasse war citronengelb gefärbt, während die übrigen Auszüge, mit Ausnahme der gelblichen Alkoholextraktionen, farblos waren. Der gelbe Ätherauszug lieferte alle Solanidinreaktionen. Der Chloroformauszug der sauren Gipsmassen enthielt Strychnin und Brucin, ebenso der Ätherauszug der alkal. Gipsmassen, während der Chloroformauszug der alkal. Massen nur noch Spuren davon aufwies, und der Alkoholauszug der Massen kein Alkaloid, sondern nur Verunreinigungen aufgenommen hatte.

Endlich wurde noch Bier mit Strychnin und Brucin vergiftet und genau in der nämlichen Art wie beim Kartoffelbrei untersucht, nur die Alkoholextraktion unterblieb. Alle Auszüge waren farblos. Ä. entzog der sauren Gipsmasse (vermutlich!) Hopfenharz; Chlf. entzog derselben Masse beachtliche Mengen Strychnin und Brucin, dem alkal. Auszug nur noch Spuren. Der alkal. Ätherauszug reagierte noch deutlich auf beide Alkaloide. (Schluſs folgt.) (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 14—18.) Hefelm.

I. Kreidl, *Bestimmung der Harnsäure.* Unter Modifikation der Huppert'schen Methode ist Vf. so verfahren, daſs er zur Harnsäurelsg. einen mäſsigen Überschuſs von Natronlauge, dann einen bedeutenden Überschuſs (bis zur schwachen Gelbfärbung) von $^1/_{20}$ Normaljodlsg. zusetzte. Nach $^3/_4$ Stunden wird mit HCl angesäuert und das nun freigewordene, von der Harnsäure nicht in Anspruch genommene Jod auf die übliche Art unter Zusatz von Stärkekleister als Indikator mit $^1/_{20}$ Normalthiosulfatlsg. zurücktitriert; bei längerem Stehen als $^3/_4$ Stunde wird zu viel Jod als verbraucht gefunden. Bei Benutzung dieser Methode zur Feststellung der Löslichkeit der Harnsäure und deren Salze in W. ergab sich, daſs der in frischen Lsgg. ermittelte Jodverbrauch stetig abnahm mit der Dauer des Stehens der Lsgg., und schon nach vier Tagen fast auf Null sank. Als Ursache hierfür ist die allmähliche Zers. der Harnsäure durch die in der Luft befindlichen Keime anzusehen. In der That konnte in steriler Atmosphäre die Harnsäure unverändert und der Jodverbrauch konstant erhalten werden. Während beim Kochen von Harnsäurelsgg. an der Luft gleichfalls Zersetzung eintrat, konnte bei gänzlichem Ausschluſs der Luft, z. B. in N- und CO_2-Atmosphäre selbst bei tagelangem Erhitzen keine Veränderung der Harnsäure wahrgenommen werden. Auch harnsaures Kali zers. sich in h. Lsg. Schon ein ganz geringer Überschuſs von Kali in Harnsäurelsg. führt selbst in der Kälte eine langsame Zers. herbei, deren Intensität der Gröſse des Kaliüberschusses etwa parallel geht. Weit rascher geht die Veränderung der Harnsäure vor sich, wenn das Alkali in der Wärme einwirkt und gleichzeitig Luft durchgeleitet wird. Hier ist schon nach 14 Stunden kein Jodverbrauch mehr zu finden. Ähnlich verhält es sich auch bei überschüssigem Na-Carbonat. (Wiener akad. Sitz.-Ber. Math.-nat. Klasse **102**. 93; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 742—43. 11/11.) Sachsse.

E. Hotter, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der in den Vegetabilien vorkommenden Pentosanen.* Nachdem man erkannt hat, daſs die als Pentaglykosen bezeichneten Zuckerarten und ihre in den verschiedensten pflanzlichen Stoffen als Samen, Futtermittel, Gummiarten weitverbreiteten Muttersubstanzen mit verd. Schwefelsäure erhitzt Furfurol als Spaltungsprod. liefern, ist die Bestimmung des letzteren eine wichtige Aufgabe der analytischen Chemie geworden. Bisher sind zu

zu diesem Zweck 2 Methoden in Gebrauch, welche sich auf die Bildung eines Kondensationsproduktes mit Phenylhydrazin gründen. Vf. arbeitete eine neue Methode aus, darin bestehend, das Furfurol mit Pyrogallol vermittels HCl zu kondensieren und das sich abscheidende Kondensationsprod. zu wägen. Das Furfurol bildet bekanntlich als Aldehyd mit Phenolen farbstoffartige Kondensationsprodd. Die Kondensation erfolgt durch Erhitzen mit verd. Salzs. im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Damit sich das Kondensationsprod. bildet und vollständig abscheidet, ist es nötig, daſs eine gewisse Menge Furfurol, 0,1—0,2 g, ein geringer Überschuſs an Pyrogallol und in der Fl. mindestens 12% HCl vorhanden sind. Das Kondensationsprod. besitzt dann stets dieselbe Zus., und sämtliches Furfurol wird abgeschieden. Praktisch gestaltet sich danach die Analyse folgendermaſsen. 5—10 g des pentosanhaltigen Materials werden so lange mit Salzs. von D. 1,06° destilliert, als das Destillat mit Anilinacetatpapier eine Rk. giebt. Das Destillat wird mit Salzs. von ca. 12% oder mehr auf ein bestimmtes Volum gebracht und ein ca. 0,1 g enthaltender Teil der Fl. mit einem geringen Überschuſs von (1 Mol.) Pyrogallol 2 Stunden auf 100—110° erhitzt. Der Nd. wird auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 103° getrocknet. Sein Gewicht, durch 1,974 dividiert, giebt die Menge des vorhandenen Furfurols. (Chem.-Ztg. **17**. 1743—45. 29/11. 93.) MUHLERT.

L. Vanino, *Zur Säurebestimmung im Essig.* Zur Ausführung der von KUX (**93**. I. 800) angegebenen Methode der Essigsäurebestimmung auf gasometrischem Wege empfiehlt der Vf. den von ihm für die Chlorkalkuntersuchung beschriebenen (**90**. II. 776) einfachen Apparat. Man füllt eine Mischung von 10 g des zu untersuchenden Essigs mit 4 g Jodkalium und 0,8 g Kaliumjodat mittels einer Pipette in den unteren Teil eines gewöhnlichen Präparatenglases, in welches ein kleiner Glascylinder eingeschmolzen ist, der zur Aufnahme des alk. gemachten Wasserstoffsuperoxyds dient. Man läſst mindestens zwei Stunden stehen, damit sich das gesamte der Gleichung:

$$5KJ + KJO_3 + 6CH_3.CO_2H = 6J + 6CH_3.CO_2K + 3H_2O$$

entsprechende Jod ausscheidet, setzt dann das Gefäſs mit dem Gasmeſsapparate in Verbindung, schüttelt um und miſst das W., das durch den Sauerstoff verdrängt wird, der sich nach der Gleichung:

$$2J + K_2O + H_2O_2 = 2KJ + H_2O + O_2$$

entwickelt. Die volumetrisch und gasanalytisch angestellten Kontrollanalysen zeigen genügende Übereinstimmung. (Z. angew. Ch. 1893. 676—77. 15/11. 93.) BODL.

Mats Weibull, *Beiträge zur Analyse der Milch.* I. *Kann man das spez. Gewicht einer Milch, die geronnen ist, genau bestimmen?* Zur Bestimmung von D. der geronnenen Milch setzt man eine genau bekannte Menge NH_3 (ca. $^1/_{10}$ des Milchvolums), schüttelt, bis alles sll. ist, miſst jetzt in einem Meſscylinder die ammoniakalische Milch, berechnet die ursprüngliche Milchmenge und bestimmt jetzt wie gewöhnlich D. Eine Kontraktion bei Zusatz von NH_3 zur Milch ist so gering, daſs sie D. innerhalb der Fehlergrenzen des Ablesens nicht beeinfluſst. Folgende Gleichung hat Giltigkeit:

$$V_{AK} \times Sp_{AK} + V_M \times Sp_M = V_{Fl} \times Sp_{Fl},$$

wobei V_{AK}, V_M und V_{Fl} die Vol. von NH_3, Milch und der ammoniakal. Fl., Sp_{AK}, Sp_M, Sp_{Fl} und die D. $D.^{15}$ bedeuten. Hierbei ist nur Sp_M unbekannt und läſst sich leicht berechnen. — Die Bestimmungen von D. bei Milchproben, die zuerst im frischen Zustande und darauf im geronnenen Zustande unters. wurden, wiesen höchstens Differenzen von 0,0003 auf. (Chem.-Ztg. **17**. 1670.) HEFELMANN.

B. F. Kijanowsky, *Eine neue Methode der Milchfettbestimmung.* Der hierbei angewandte Apparat beruht auf dem Prinzipe des Perforators (93. I. 664) und ist von A. KURBATOW angegeben. In Fig. 7 ist *d* ein in den Apparat eingesetzter Trichter mit schief abgeschnittenem und bis auf den Boden reichendem Rohr. Oben hat der Trichter mehrere Einschnittte(II); durch den gröfsten derselben setzt der Rührer *b* durch, dessen unteres Ende (III) mit einigen Windungen das Trichterrohr umfafst. Derselbe wird durch einen mit Kork verschliefsbaren kleinen Glascylinder geführt. Der Cylinder *A* wird mit der zu unters. Milch (25 ccm) beschickt, welche mit 2—3 ccm 10%iger Kalilsg. versetzt ist; in ein mit Rohr *C* verbundenes Kölbchen kommt der Ä. Den ganzen Apparat erwärmt man im Wasserbade. Das Rührwerk wird $^1/_2$ Stunde nach dem Inbetriebsetzen des Apparates in Gang gesetzt, mit der Vorsicht, dafs die oberste Ätherschicht klar bleibt. An Stelle der Kalilauge läfst sich auch konz. HCl benutzen, nur mufs man vorher das gleiche Volum Milch damit erhitzen. Durch Zahlen hat Vf. das genaue Arbeiten mittels des Apparates belegt. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 693—94. 31/10. 93.) PROSK.

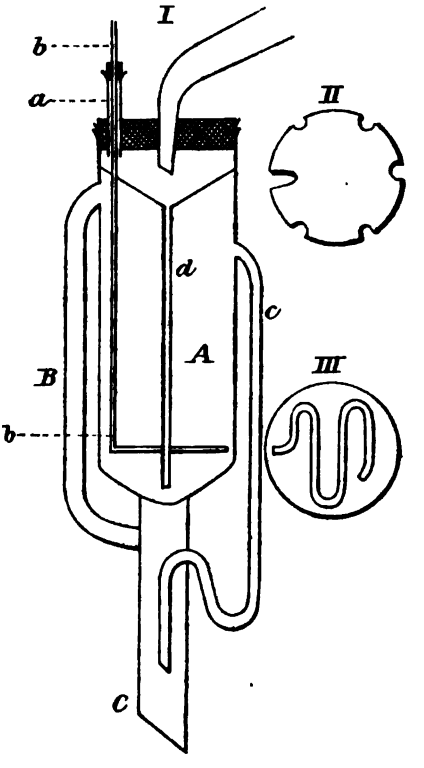


Fig. 7.

Hermann Greff, *Einige neue Hilfsapparate für die Fettbestimmungen nach der Thörner'schen Methode.* Die THÖRNER'sche Methode gab, selbst bei Ausführung von 75 Analysen täglich, mit der SOXHLET'schen Methode verglichen, gut übereinstimmende Werte. Man mufs aber die Skala der Gläschen stets auf ihre Richtigkeit hin prüfen. Trotzdem dem Apparat eine Lupe zur besseren u. genaueren Ablesung der Fettschicht beigegeben ist, so erfüllt diese Vorrichtung doch nicht den beabsichtigten Zweck; aufserdem schützt die Ablesevorrichtung das Mefsröhrchen nur unvollkommen gegen Abkühlung, und mufs man sehr schnell den unteren und oberen Meniskus ablesen, sonst liest man unten eine Zahl ab, welche zur Zeit der oberen Ablesung nicht die untere Grenze der Fettschicht bildete. Aus diesem Grunde hat Vf. die Ablesevorrichtung verändert, so dafs die bisherigen Fehlerquellen dabei vermieden sind. Das Mefsröhrchen läfst sich in vertikaler Richtung in dem mit Filz gefütterten Blechcylinder bewegen; letzteren umgiebt ein anderer und diesen wieder ein dritter, so dafs Dampf, welchen man durch ein oben trichterförmig erweitertes Rohr einleitet, den Zwischenraum des zweiten u. dritten Cylinders durchstreichen mufs. Vorn am App. befindet sich eine Lupe u. vor derselben eine Blende mit kleiner Öffnung. Dicht vor dem Mefsröhrchen ist noch noch ein Schirm mit einer ebenso kleinen Öffnung angebracht; beide Löcher liegen in einer Horizontalen. Die Skala wird aufserdem durch

eine Lampe erleuchtet. Das Röhrchen wird nun so eingesetzt, daſs der untere Punkt des oberen Meniskus in der durch das Auge gelegten Horizontalen sich befindet, dann zieht man es in die Höhe und bringt den unteren Meniskus in die Horizontale. Die Abweichungen schwanken meist nur um 0,01—0,02%. Man liest zweimal ab, einmal von oben nach unten, das zweite Mal umgekehrt, und nimmt das Mittel aus beiden. Bei mit W. verdünnter Sahne fügt man dieser, um die Fettschicht von der darunter stehenden Fl. gut unterscheiden zu können, 2—3 Tropfen Lackmuslsg. hinzu. Um den Bruch an Gläschen zu verhüten, werden dieselben an einer eigens geformten Blechklammer am oberen Teil des Dampfkochtopfes aufgehängt; letzterer zeigt eine etwas gegen früher veränderte Form, und ist aufserdem eine Vorrichtung darin geschaffen, daſs der Dampf nicht direkt die Gläschen trifft. (Milch-Ztg. **22**. 609—10. Molkerei SCHRÖTER, Elbing.) PROSKAUER.

Schrott-Fiechtl, *Über die Technik bei der Massenuntersuchung der Milch.* Dieselbe betrifft einmal die Probenahme in Genossenschafts- u. Sammelmeiereien, wozu sich am besten ein groſses Meſsgefäſs oder eine Kippwalze eignet; alsdann die eigentliche Unters. der Milch, welche sich auf die Bestimmung des Fettgehaltes mittels eines der expediten Verff. u. schlieſslich von D. zu erstrecken hat. Vf. kritisiert bei dieser Gelegenheit die THÖRNER'sche Methode, den Laktokrit und GERBER's Acidbutyrometer. (Milch-Ztg. **22**. 621—24. 637—40. 653—58.) PROSKAUER.

E. von Raumer, *Über die Veränderungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden des Butterfettes.* Über diese Fragen liegen bisher sich widersprechende Angaben von VIRCHOW, SCHWEISSINGER und CORBETTA vor. Butterfett war in einem Gefäſse aufbewahrt worden, das nur leicht mit Filtrierpapier bedeckt war, so daſs flüchtige Stoffe leicht entweichen konnten. 1888 zeigte es die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 26,85, 1889 28,65, 1890 31,75, 1891 30,1 und 1892, als die Ranciditāt 21,1° BURSTYN betrug, 30,2. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren hatte im vorliegenden Falle also beim Ranzigwerden des Butterfettes zugenommen. (VIRCHOW und SCHWEISSINGER konstatierten das Gegenteil. Es ist aber zu beachten, daſs diese nicht das Butterfett, sondern die Butter, d. h. Butterfett samt Nichtfett, ranzig werden lieſsen. D. Ref.) (Forschungsberichte über Lebensmittel **1**. 22—23. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

E. Späth, *Zur Untersuchung von Schmalz (Butterschmalz).* Vf. registriert einen Fall, wo ein grünliches, der Kupferfärbung verdächtiges Schmalz die abnorme Färbung durch Schimmelpilzwucherungen angenommen hatte. (Forschungsber. üb. Lebensm. **1**. 23. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

Arnoldo Maggiora, *Analyse des Käses.* Der Käse wird zu einer homogenen M. zerrieben und durch ein Sieb gepreſst, dessen Maschen noch nicht 1 mm weit sind. Von der Durchschnittsprobe trocknet man zur W.-Bestimmung 2—3 g bei 100°, zieht dann zur Bestimmung des Fettes die Trockensubstanz im SOXHLET-Extraktor mit PAe. aus. Rohprotein wird nach KJELDAHL bestimmt, Reinprotein aus 2 g nach STUTZER's Verf., Ammoniakstickstoff durch Destillation der mit W. verd. M. mit MgO und Amide aus der Differenz. Asche und NaCl nach bekannten Verfahren. (Rev. intern. falsific. **7**. 46.) HEFELMANN.

Biesterfeld, *Honig-Analyse.* Der bisher übliche Gang der Honig-Analyse hat auf einen etwaigen Zusatz von Invertzucker keine Rücksicht genommen. Honig soll wenigstens 12% Gesamtzucker enthalten, der Zuckergehalt steigt jedoch zuweilen bis auf 70—80%, wovon hier und da 2—6% Rohrzucker sind. (Der Zuckergehalt des Honigs übersteigt oft 85%, beträgt aber meist ca. 85%. D. Ref.) — Als analytisches Verf. empfiehlt Vf. das bekannte Verf. von SIEBEN, ohne etwas Neues hinzuzufügen. Verfälschung durch Invertzucker läſst diese Methode, wie Vf. zugiebt,

nicht erkennen. Am Schlusse stellt Vf. folgende Thesen auf: 1. Ein Honig unbekannten Ursprungs darf noch nicht als rein betrachtet werden, wenn die Unters. keine Verfälschung nachgewiesen hat. — 2. Aller in 20%ig. Lsg. + 1,5° drehender Honig ist verfälscht. Aller nach schwacher Inversion rechtsdrehender Honig ist verfälscht. (Vf. hält das Vorkommen von rechtsdrehenden Tannenhonigen für ein Kuriosum, das für die Honig-Begutachtung nicht in Frage komme. Diese Ansicht wäre für Württemberg und Baden völlig irrig, da dort bekanntlich Tannenhonige häufig im Handel vorkommen. Die zweite These ist jedoch auch deshalb hinfällig, weil sehr viel sogen. Tauhonige nach rechts drehen. In diesem Jahre beobachtete Ref. eine grofse Anzahl derartiger Tauhonige, die zum Teil sehr stark rechts drehten. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **7**. 43—44.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* III. (Vgl. **93**. II. 596. 667. 736. 777. 889.) 8. Oleum Menthae piperitae. 30 Öle verschiedener Provenienz werden nach demselben Schema beschrieben, wie die früher behandelten Öle. Von allgemeinen Schlufsfolgerungen ist noch nicht die Rede. (Wird fortgesetzt.) (Pharm. Z. f. Rufsland. **32**. 737—41; 753—57.) HEFELMANN.

D. Holde, *Zur Untersuchung von Kautschukwaren.* (Schluſs von **93**. II. 1112.) Da die mittels Chlorschwefel aus fetten Ölen hergestellten Surrogate an A.-Ä. nur Spuren S abgeben, so kann man nach dem Verfahren Vfs. auch neben diesen Surrogaten fette Öle bestimmen. Eventuell ist das A.-Ä.-Extrakt noch auf Mineral- u. Harzöle zu prüfen. Das Extraktionsverf. von R. HENRIQUES mittels alkoh. NaOH-Lsg. (**93**. II. 169. 397. 399) läfst nicht nur im Stich, wenn andere verseifbare Körper, wie z. B. Harze, zugegen sind, sondern nach Ansicht Vfs. auch dann, wenn nur Gemische von je einer Surrogatsorte und fettem Öl vorliegen, da nach HENRIQUES' Verss. der Cl-, bezw. S-Gehalt der Surrogate erheblich schwankt. Im übrigen plaidiert Vf. keineswegs für die ausschliefsliche Verwendung der A.-Ä.-Mischung in den angegebenen Verhältnissen zur Extraktion der Öle, sondern er giebt zu, dafs auch andere Solventien gebraucht werden können nach Feststellung der entspr. Korrektur für die Löslichkeit des reinen Kautschuks. — Die Frage HENRIQUES', ob das vom Vf. aus reinem unvulkanisierten Kautschuk extrahierte Fett auch in alkoholfreiem Alkali l. sei, beantwortete Vf. dahin, dafs nach dem Eindampfen der Lsg. des Fettes in alkohol. KOH-Lsg. zur Trockne und Wiederauflösen in W. nur 1% unl. Rückstand verbleibe. — Betr. des Verfahrens von BRUCE WARREN zur Prüfung der fetten Öle auf Gehalt an trocknenden Ölen, bemerkt Vf. schliefslich noch, dafs in der Originalarbeit BRUCE WARREN's von einer quantitativen Trennung der trocknenden und nicht trocknenden Öle gar nicht die Rede ist, u. dafs das Behandeln von fetten Ölen mit Chlorschwefel nur als Orientierungsvers. empfohlen wird. Es hat sich leider in die deutschen Bücher von BENEDIKT, SCHÄDLER etc. das gleiche Mifsverständnis eingeschlichen. (Chem.-Ztg. **17**. 1670—71.) HEFELMANN.

K. Lissenko und **Al. Stepanow**, *Über die sogen. alkalische Probe der Naphtaprodukte.* Um an NaOH zu sparen, fing man vor 10 Jahren in Baku an, ein Kerosin darzustellen, das einen gröfseren Gehalt an seifenartigen Verbb. enthielt und infolgedessen vom Docht schlecht aufgesogen wurde und nicht gut brannte. In solchem Kerosin fand man 0,054% Asche, in der sich CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O und SO_3 nachweisen liefsen. Später wurde als Norm festgesetzt, dafs die Menge der Asche 10 mg auf 1000 g Kerosin nicht übersteigen darf; gewöhnlich schwankte sie zwischen 4 u. 7 mg. Schlechtes Kerosin liefert beim Schütteln mit konz. Alkalien und Absitzenlassen an der Berührungsstelle der Fll. einen starken Nd. u. klärt sich schlecht. Die Ggw. von Seife ist für Schmieröle noch weit bedenklicher als für Kerosin. Zur Prüfung auf Seife stellt man folgende alk. Probe an: 300 oder 500 ccm Kerosin werden mit 6 oder 10 ccm 2%ig. NaOH-Lsg. im Kolben vermischt und auf 60—70°

erwärmt. Dann wird der Kolben mit einem Kork verschlossen und 5 Minuten lang durchgeschüttelt, wobei der Kork zeitweise gelüftet wird. Darauf wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gegeben, der alk. Auszug abgelassen, durch ein doppeltes Filter in ein Probierröhrchen filtriert und mit HCl angesäuert. Dadurch werden die Säuren der Naphta und der Seife ausgeschieden, worauf der Grad der Trübung der Fl. bestimmt wird, der als Maßstab zur Beurteilung der Reinigung des Kerosins dient. Das Ansäuren des alk. Auszugs geschieht in Cylindern von bestimmten Dimensionen, und als Indikator dient eine Druckschrift von bestimmter Stärke. — Alle Kerosine aus Baku opalisieren bei genannter Probe, da ein absolut reines Kerosin wegen des zu hohen NaOH-Verbrauchs nicht fabriziert wird. — Zur „alk. Probe" der Schmieröle vermischt man 10 ccm Schmieröl mit 5 ccm $1^1/_2$%ig. NaOH-Lsg., schüttelt ununterbrochen durch und erwärmt auf 80°. Nach 2—3 Min. stellt man die entstandene Emulsion in ein Wasserbad von 70° und läßt 2—3 Stdn. stehen. Ist nun 1. die alk. Schicht milchig trübe und ein starker Nd. an der Berührungsstelle mit dem Öl entstanden, so ist das Öl als schlecht ausgewaschen zu verwerfen. — 2. Ist die alk. Schicht hell und klar, aber an der Berührungsstelle mit dem Öl ein mehr oder minder starker gelblichroter Nd. entstanden, und liefert das Öl pro Liter nur 40—125 mg Asche, so wird es als zulässig erachtet. — 3. Die alk. Schicht bleibt klar, und an der Berührungszone der Fll. entsteht kein Häutchen. In diesem seltenen Falle ist das Schmieröl frei von Seife und sauren Verbb. Um die seifenartigen Verbb. gel. zu halten, muß nämlich, wie Vff. fanden, freie Naphtasäure zugegen sein. Auf Zusatz von NaOH wird diese neutralisiert, und die im verd. Alkali unl. Seife der Schmieröle setzt sich an der Berührungsstelle der Fll. ab.

Bei einer dritten Art der „alk. Probe" schüttelt man das Kerosin mit NaOH-Lsg. von D. 1,3. Bei reinem Kerosin entmischen sich die Fll. bald, und die Berührungszone ist spiegelklar. Bei den gewöhnlichen Handelssorten dagegen entsteht ein weißes Häutchen von Ca-, Mg- und Na-Salzen. Diese Probe ist nur in geübter Hand von Wert. Die Säuretitration mit $^1/_{10}$ N.-NaOH ohne Zusatz von A. nach Doroschenko, wobei Phenolphtaleïn als Indikator dient, erfordert längeres Durchschütteln beim Titrieren, wodurch eine Oxydation des Kerosins eintreten kann. Alle Kerosine aus Baku zeigen bei dieser Probe Säure an, wenigstens 0,03 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH-Verbrauch pro 10 ccm Kerosin.

Reinigt man die mit H_2SO_4 behandelten Naphtadestillate mit konz. NaOH-Lsg., so scheidet sich die Na-Verbindung des Naphtasäure genannten Gemisches verschiedener Säuren ab. Mit verd. H_2SO_4 zers., scheidet diese Gallerte ein dunkelbraunes Öl (D. 0,97) ab, das 1. Homologe der hydroaromatischen Säuren u. deren Isomeren, 2. Sulfosäuren und 3. phenolartige Verbb. enthält. — Reines Kerosin oder Solaröl von D. 0,866 oxydiert sich schon beim bloßen Destillieren, destilliert man jedoch im CO_2-Strom, so bleibt es neutral. Zu den Verss. Vfs. über den Chemismus der Reinigung diente ein von Nobel mit 10%ig. NaOH-Lsg. im Laboratorium entsäuertes und mit W. gewaschenes Kerosin, von dem 100 ccm noch nicht 5 ccm einer mit Phenolphtaleïn gefärbten 0,01%ig. alkoh. NaOH-Lsg. entfärbten. Der Grundvers. stellte fest, daß NaOH-Lsg. bei der alk. Probe thatsächlich die Eigenschaft besitzt, sich mit der im gereinigten Kerosin vorhandenen Naphtaseife zu verb. und sie dem Kerosin zu entziehen. Das reine Solaröl gab mit 0,25 g Naphtanatronseife auf 500 ccm versetzt bei der alk. Probe einen alk. Auszug, der auf Zusatz von HCl stark opalisierte. Wurde das mit neutraler Naphtanatronseife versetzte reine Kerosin behufs Befreiung von der Seife mit W. ausgewaschen, so zeigte sich, daß eine Dissociation oder Hydrolyse der Seife eintrat in Alkali, das durch das W. ausgewaschen wird, und in Naphtasäure, die im Kerosin verbleibt. Diese Hydrolyse wird auch durch Auswaschen mit sehr verd. NaOH-Lsg. von 1—2° Bé., die man in Baku verwendet, nicht ganz verhindert. Der Grund der Zers. der Seife hängt ab: 1. von der

Temperatur; 2. von der Wassermenge und 3. davon, ob Säure oder Alkali im Überschufs zugegen ist. Bei den Verss. der Vff. wurde unter sonst gleichen Verhältnissen nur die Alkalimenge variiert. Es ergab sich, dafs die Hydrolyse mit steigendem Alkalizusatz immer schwächer wird und bei Ggw. von 8—10% NaOH ganz verschwindet. Dementsprechend sollte in praxi das Auswaschen der mit schwachem Alkali gereinigten Naphtadestillate vor dem Auswaschen mit W. mit 8—10%ig. NaOH-Lsg. geschehen. Ohne Ggw. freier Naphtasäure l. Kerosin od. Solaröl neutrale Naphtaseife so gut wie gar nicht auf, andererseits lösen sich Naphtaseifen schon bei Ggw. minimaler Mengen von Naphtasäuren leicht auf. Trockene Seife zergeht in säurefreiem Kerosin und bleibt in Suspension, so dafs sie durch Filtrieren völlig abgeschieden wird und das filtrierte Kerosin die alk. Probe völlig besteht, auch die Aschenprobe aushält. — Die alk. Probe mit schwachem oder starkem Alkali beruht also auf der Neutralisation der Naphtasäure, deren Ggw. im Kerosin oder Schmieröl allein die Löslichkeit der Seife bedingt. Infolge dieser Neutralisation scheidet sich die Seife bei der alk. Probe mit konz. NaOH-Lsg. ab oder löst sich bei der alk. Probe mit sehr verd. NaOH.

Die Säureproben von Doroschenko (vgl. Schestopol **91**. I. 853) und Holdy Chem.-Ztg. **16**. Nr. 10) haben nach den Unterss. der Vff. also volle Berechtigung. Vff. schütteln 100 ccm Kerosin mit 5 ccm alkoh. $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. u. Phenolphtaleïn. Gutes Kerosin entfärbt nicht; mit 10%ig. NaOH-Lsg. ausgewaschenes Kerosin entfärbt nicht einmal 5 ccm alkoh. NaOH-Lsg. mit 0,0005 g NaOH. — Beiläufig erwähnen Vff. noch einen Fall, wo beim Abbrennen von Messing mit Masut (Naphtarückständen), welches Alkaliabfälle enthielt, Flecken auf dem Blech entstanden waren. (Dingl. Pol. J. **290**. 139—43. Baku.) Hefelmann.

Viktor Vedrödi, *Untersuchung von Mehlsorten nebst einer neuen Methode zur Bestimmung der Feinheit der Mehle.* Das Mehl fremder Samen wird durch mikroskopische Unters. erkannt. Zur Bestimmung anorganischer Verunreinigungen werden 10 g im Platintiegel im Muffelofen verbrannt. Verfälschungen mit anorgan. Stoffen werden kaum je beobachtet. Der Aschengehalt ungarischer Mehle schwankt zwischen 0,2 und 3,15%, und es stellte sich bei der Unters. von je 8 Mehlnummern aus neun ungarischen Dampfmühlen heraus, dafs der Aschengehalt der Mehle zu ihrer Feinheit in einem ganz bestimmten Verhältnis steht, u. dafs man durch Bestimmung des Aschengehaltes die Feinheit des Mehles mit einer weit gröfseren Präzision bestimmen kann, als nach den üblichen Methoden. Bisher konnte die Feinheit eines Mehles nur durch Vergleich der Farbennuance des Mehles oder des daraus bereiteten Teiges mit der von Mehltypen festgestellt werden. Der Vf. fand, dafs den einzelnen Marken von Weizenmehl folgende Aschengehalte entsprechen:

Marke	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	0,20	0,35	0,40	0,44	0,53	0,61	0,71	1,17	1,81
Aschengehalt	—0,34	—0,39	—0,43	—0,52	—0,60	—0,70	—1,16	—1,80	—3,15%.

Mit Hilfe des Aschengehaltes lassen sich auch innerhalb derselben Feinheitsnummer Unterabteilungen schaffen, die sich auch durch die verschiedene Färbung unterscheiden. Wenn dem Weizenmehl Roggenmehl beigemischt ist, so erhöht sich bei gleicher Feinheit der Aschengehalt. Es enthielt Roggenmehl von:

Marke	0	1	2	2B
	0,44	0,68	1,15	1,47% Asche.

Alle Zahlen beziehen sich nur auf ungarische Mehle. Über die Ursachen des Zusammenhanges zwischen Feinheit und Aschengehalt macht der Vf. keine Angaben. Die Unters. von 335 Sorten Mehl ergab in keinem organische (Mais-, Bohnen- oder Gerstenmehl) oder unorganische Beimengungen. Die meisten Mehlsorten hatten nach

ihrem Aschengehalt eine geringere Feinheit, als aus der Markierung folgt, letztere war also zu günstig. Nur sehr wenige Sorten enthielten weniger Asche, als ihrer Markierung entsprach. (Z. angew. Ch. 1893. 691—96.) BODLÄNDER.

Viktor Vedrödi, *Untersuchung des Paprikapfeffers.* In bezug auf Farbe existieren im Handel zwei Sorten: der milder schmeckende *Rosenpaprika* und der dunklere, scharf schmeckende *gewöhnliche Paprika.* Ersterer liefert, mit NH_3 im Tiegel befeuchtet, eine hellblutrote Färbung, letzterer eine dunklere rote Farbe. Der Rosenpaprika ist die von Häutchen u. Samen völlig befreite äufsere rote Hülle der Paprikaschote. Befreit man gewöhnlichen Paprika von den inneren Teilen der Schote, so liefert er mit NH_3 ebenfalls eine hellblutrote Farbe. Befeuchtet man Rosenpaprika in einer Porzellanschale mit $FeCl_3$-Lsg., so nimmt er eine charakteristische Farbe an, welche dem Marillenmus am meisten ähnlich ist, während der gewöhnliche Paprika dabei bräunlich wird infolge des Gerbsäuregehaltes der inneren Teile der Schote. Mit letzteren verfälschter Paprika nimmt bei der $FeCl_3$-Probe eine grünliche bis schwärzliche Farbe an. Ein wichtiges Merkmal für die Reinheit des Paprikas bildet der Aschengehalt. Für die einzelnen Teile ergab sich folgendes:

	Äufsere rote Hülle	Ganze Schote	Innerer Teil ohne Samen	Samen
Maximum	5,96%	8,64%	8,10%	3,85%
Minimum	4,10 „	7,93 „	7,63 „	3,25 „
Mittel	*5,22* „	*8,26* „	*7,86* „	*3,63* „

Reiner, fehlerfreier Paprika soll nicht viel mehr als 6—6,5% Asche ergeben. Die Farbe der Asche der reinsten Paprikasorte ist grünlichweifs, ja lichtgrün infolge der Gegenwart von CuO. In der Asche wurden 0,095—1,120%, im Mittel 0,102% CuO ermittelt.

Der wichtigste Bestandteil des Paprikas, das Capsicin, läfst sich durch Ä. vollständig entziehen. Nach A. MEYER sollen nur die inneren häutigen Teile der Schote Capsicin enthalten, was Vf. als irrig erklärt; auch die äufsere Membran enthält Capsicin. Jedoch konnte Verfasser aus letzterer Capsicin nicht rein darstellen. Die Methode der Capsicinabscheidung nach A. MEYER bezeichnet Verfasser als eine solche von zweifelhaftem Wert. — Das Ätherextrakt der einzelnen Teile der Paprikaschote wurde ermittelt zu:

	Äufsere Membran, unaufgearbeitet	Ganze Schote	Ganze Schote, fehlerhaft aufgearbeitet	Innere häutige Teile	I. Qualität Samen, Rosenpaprikafabrikat	II. Qualität Samen, Rosenpaprikafabrikat
Maximum . .	6,76%	9,26%	7,78%	6,50%	10,00%	11,60%
Minimum . .	5,96 „	8,40 „	7,46 „	6,02 „	9,18 „	11,00 „
Mittel	*6,31* „	*9,24* „	*7,65* „	*6,18* „	*9,52* „	*11,32* „

Verfälschungen des Paprika: mit Maismehl, Sandelholz, Eichenrinde, Ziegelmehl, Ockererde etc. und Fett. Diese Verfälschungen erkennt man leicht durch Prüfung des mit Ä. erschöpften Paprikas. Maismehl durch Prüfung mit J, Eichenrinde durch die Grün- bis Schwarzfärbung mit $FeCl_3$, Sandelholz an der roten Farbe des bei reinem Paprika charakteristisch gelben Rückstandes und mineralische Beimengungen, wie üblich, durch Analyse der Asche. Mennige (vgl. v. BITTÓ, **93.** I. 169) traf Vf. in 100 Proben Paprika nicht an. Der Aschengehalt der Handelssorten betrug: 3,02—16,6%. — Aus dem oft hohen Extraktgehalt der Handelssorten und

der Beobachtung, daſs nur die Handelsprodd., nicht aber die reinen Naturprodukte Papier fettig machen, schlieſst Vf., daſs man dem Handelspaprika Fett zusetzt, damit er gefälliger aussehe u. nicht übermäſsig austrockne. Im allgemeinen liefern die guten Sorten jedoch mehr Ätherextrakt, als die minderen Qualitäten. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 7. 385—90. Debrevin. K. Landw. Lehranst.) HEFELM.

Schambach, *Benzinprobe.* Taucht man ein Stück Shirting in reines Bzn. und läſst es an der Luft trocknen, so wird es nach 1—2 Stunden völlig geruchlos; war das Benzin unrein, so behält es einen starken Geruch. (Rev. intern. falsific. 7. 47.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Georg Lunge, *Über Apparate zur Beförderung der Einwirkung von Flüssigkeiten auf Gase.* Der Vf. beschreibt die Einrichtung der von ihm erfundenen Plattentürme und deren Anwendung in der Schwefelsäurefabrikation u. anderen chemischen Industrien. Es werden die in einzelnen Werken mit dem Plattenturm gemachten Erfahrungen mitgeteilt. (Worlds Congreſs of Chemists Chicago. [26/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. 15. 361—74.) BODLÄNDER.

O. Pfeiffer, *Färben von Messing.* Mittels einer ammoniakal. Cu-Lsg., die man durch Auflösen von 1 Tl. $Cu(NO_3)_2$ in 2 Tln. Salmiakgeist unter Abkühlen erhält, kann man Messing schön schwarz färben, nach Belieben abgetönt bis zu dem lichtesten Braun. Die sorgfältig gereinigten Messingwaren nehmen zunächst im Bade einen hellen Ton an, der ganz allmählich bis zu tiefem Schwarz vorschreitet und zu beliebiger Zeit festgehalten werden kann. Durch Einbürsten mit Wachs oder Vaseline erhält die Färbung Glanz. — Taucht man die gefärbten Gegenstände in ganz verd. HCl ein, so erhält man neue hellere Farben von groſser Schönheit, die lebhaft an die geschätzten Färbungen der japanischen Bronzen erinnern. (Z. Österr. Apoth.-V.; Pharm. Centr.-H. [N. F.] 14. 606.) HEFELMANN.

Theodor Koydl, *Der Einfluſs des Nichtzuckers auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk unter den Bedingungen des Ausscheidungsverfahrens.* In der verflossenen Campagne gelangte durch zwei bis drei Tage eine sonst nach Polarisation u. Quotient normale Melasse zur Ausscheidung, welche der Ausscheidung bedeutende Schwierigkeiten darbot. Die resultierenden Laugen zeigten eine sehr hohe Polarisation, zu deren Erklärung unter sonst normalen Verhältnissen die Annahme der Ggw. rechtsdrehender, durch Kalk nicht fällbarer Substanzen gerechtfertigt schien. Es war also zu untersuchen, ob ein wesentlicher Teil der Polarisation der Laugen von Pluspolarisation herrühre, d. h. die Laugen waren nach der Inversionsmethode zu untersuchen. Die Unters. zeigte, daſs die abnorm hohe Polarisation der Laugen thatsächlich von Zucker herrührte, rechtsdrehender Nichtzucker war schon in der Ansatzlauge in beachtenswerter Menge nicht vorhanden, und durch die ausgeführten Verss. wurde die auffallende Erscheinung nicht erklärt. Es blieb also nichts übrig, als die Ggw. die Fällung verhindernder Körper anzunehmen. Von bestimmten Gesichtspunkten ausgehend, schien es dem Vf. zunächst notwendig, den Einfluſs verschiedener Salze auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk unter den Bedingungen der Ausscheidung festzustellen. In dieser Beziehung wurden daher untersucht: Chlorkalium, Kaliumcarbonat, Nitrat, Sulfat, Tartrat, Oxalat, Natriumcitrat, Magnesiumchlorid, Ammoniumcarbonat.

Die gröſste Fällungsverminderung bewirkte K-Carbonat und Oxalat, beides Salze, die beim Behandeln mit Kalk das unl. Kalksalz bilden und Kali in Freiheit setzen. Die Verhinderung der Fällung des Kalksaccharats mag auf der Bildung des lösl.

Kalisaccharats beruhen, u. der Zucker somit als solches in die Laugen gehen. Ganz gewifs aber reicht man zur Erklärung des bedeutenden Einflusses der beiden Salze mit der Annahme nicht aus, dafs, da der dem zugesetzten Salze äquivalente Teil Kalk gefällt wird, der verbleibende Rest aktiven Kalkes zur Fällung des Zuckers nicht mehr ausreiche. Die analogen Natriumsalze werden sich bei der Ausscheidung den Kalisalzen analog verhalten. Auf welchem Umstande die ebenfalls bedeutende Fällungsverminderung durch Ammoniumcarbonat beruht, konnte Vf. nicht näher bestimmen, da eine dem Kalisaccharat analoge Verbindung nicht bekannt ist, und das Ammoniak zweifellos frei als solches in der Lauge sich befindet. Die Resultate mit den oben genannten Tartraten und Citraten waren minder klar und einfach. Bezüglich der Salze, deren Säuren mit Kalk l. Verbb. bilden, läfst sich im allgemeinen ein mäfsig günstiger Einfluſs oder eine Indifferenz auf die Fällbarkeit des Saccharats nachweisen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **22**. 682—93.) SACHSSE.

Cunze, *Mitteilungen aus dem Gebiete der Zuckerindustrie.* Der Vortragende giebt einen Überblick über die Zuckergewinnung aus der Melasse nach dem Osmoseverfahren, durch Bildung von Kalksaccharat und von Strontiumsaccharat. Von letzterem Verf. hat sich praktisch nur das Bisaccharatverfahren bewährt. Die Verdampfung der Laugen und die Verarbeitung der Rückstände auf Schlempekohle, sowie die Regeneration des Strontianhydrats wird besprochen. — Im Anschluſs hieran erwähnt ZIPPERER, dafs das dem Strontianverfahren in Frankreich anfänglich entgegen getragene Mifstrauen geschwunden sei, nachdem sich bei pharmakologischer Unters. von Strontiumsalzen herausgestellt hat, dafs dieselben nicht nur nicht schädlich, sondern bei gewissen Krankheiten sogar günstig auf den Organismus wirken. (Z. angew. Ch. 1893. 681—82. Bezirksverein Frankfurt a. M. [21/10.* 93.].) BODL.

R. Kayser, *Zur Untersuchung von Süfsweinen.* Nach den 1886er Beschlüssen der bayerischen Chemiker sind nur solche Süfsweine als Medizinalweine zu erachten, welche wenigstens 4% zuckerfreien Extraktrest (Körper) und wenigstens 0,04% P_2O_5 enthalten. Die Süfsweinfabrikanten haben demgemäfs ihre Kunstprodd. mittlerweile längst auf den vorgeschriebenen P_2O_5-Gehalt eingestellt, nur die Vorschrift betr. des Extraktrestes bot Schwierigkeiten. Neuerdings hat man sich durch Zusätze von Glycerin geholfen, wie Vf. an vier Analysen zeigt, weshalb es stets geboten erscheint, die Glycerinbestimmung in Süfsweinen einzuführen.

	1	2	3	4
Alkohol	10,23	10,56	10,5	11,1
Extrakt direkt . .	23,70	24,70	21,5	27,6
Extrakt indirekt .	23,50	24,52	21,3	27,3
Asche	0,206	0,286	0,265	0,222
Reduzierter Zucker .	20,00	20,76	16,20	22,70
Extraktrest . . .	3,50	3,76	5,1	4,6
P_2O_5	0,033	0,048	0,050	0,041
Freie Säure . . .	0,700	0,62	0,68	0,74
Glycerin	**2,6**	**2,5**	**4,1**	**3,5.**

1. Medizinal-Tokayer; 2. Medizinischer Ungarwein; 3. Menescher Ausbruch; 4. Tokayer, dreibuttiger Medizinalwein. (Forschungsber. über Lebensm. . **1**. 18—19. Nürnberg. Labor. Vfs.) HEFELMANN.

Karl Amthor, *Einige Analysen abnorm zusammengesetzter Weine.* In den folgenden Tabellen sind 1.—4. Weifsweine aus dem Weilerthal (Elsafs) Jahrgang 1888, und zwar 1. u. 2. aus Trimbach, 3. u. 4. aus St. Moritz; 5.—11. Weifsweine aus der Colmarer Gegend, Jahrgang 1892, und zwar 5.—8. aus der Gemarkung Vöklingshofen, 9.—11. aus der Gemarkung Pfaffenheim. Sämtliche Weine sind notorisch naturrein.

	1.	2.	3.	4.
Extrakt	1,6132	1,5902	1,3432	1,3806
A. Volumprozente	4,34	4,12	4,34	3,76
A. Gewichtsprozente	3,47	3,29	3,47	3,00
Säure	0,6240	0,5662	0,4035	0,3810
Asche	0,2232	0,2352	0,2072	0,2312
Zucker	—	—	—	—
Polarisation	+0	+0	+0	+0
Phosphorsäure	0,0357	0,0365	—	0,0263

	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Extrakt	1,6886	1,6958	1,6110	1,7046	1,4926	1,7008	1,6286
A. Volumprozente	9,04	7,92	7,57	8,10	9,37	9,62	10,56
A. Gewichtsprozente	7,27	6,36	6,07	6,50	7,53	7,73	8,50
Säure	0,5962	0,6300	0,6975	0,5775	0,5400	0,6075	0,6226
Asche	0,1380	0,1314	0,1240	0,1245	0,1746	0,1324	0,1276
Zucker	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Polarisation	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0

Die Weine 1.—4. würden ohne Kenntnis ihrer naturreinen Beschaffenheit ohne weiteres als Tresterweine, die übrigen aber als übermäßig gallisierte Weine erscheinen. Vf. rät, in Fällen, wo die der Fälschung Beschuldigten sich auf die Reinheit ihrer Weine berufen, ähnlich wie bei der Milch die Stallprobe ausgeführt wird, eine „Weinbergsprobe" mit einem reinen Wein aus unmittelbar benachbarter Gemarkung vorzunehmen. 1. und 2. schienen übrigens verdorben zu sein. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 19—20. Straßburg i. E. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

R. Späth, *Saccharin im Wein.* Ein Wein, der beim Öffnen des Fasses normalen Geschmack zeigte, später aber einen widerlich süßen Geschmack annahm, enthielt 0,029% Saccharin. Das Saccharin muß nach Ansicht Vfs. entweder als solches oder als Na-Salz zu dem mit Wein gefüllten Fasse gesetzt worden sein, weil es erst allmählich in Lsg. gekommen war. (Wohl als Saccharin und nicht als das ll. Na-Salz? D. Ref.) (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 24. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

H. Vogel und **G. Luff**, *Malz, Bier und Würze.* Vff. setzen ihre kritische Bearbeitung der JALOWETZ'schen Würzeanalyse fort (93. II. 304. 396). Während es JALOWETZ als bewiesen annimmt, daß die Würze außer Maltose und Dextose keine andere Zuckerart enthält, vertreten die Vff. in Gemeinschaft mit wohl den meisten Zymotechnikern die Ansicht, daß es jetzt sicher festgestellt ist, daß auch andere Zuckerarten, und zwar in größerer Menge, als man sich früher vorgestellt hat, hier mit hereinspielen. Vf. sind nun der Frage nach dem Rohrzuckergehalt des Malzes insofern nachgegangen, als sie damit JALOWETZ beweisen können, warum eben deshalb die polarimetrischen und chemischen Werte nicht übereinstimmen können. Die JALOWETZ'sche Untersuchungsmethode ist nach den Vff. weder praktisch, noch theoretisch verwertbar. (Z. ges. Brauw. 16. 381—84. 27/10. 93.) SACHSSE.

Otto N. Witt, *Fortschritte in der Fabrikation und der Anwendung künstlicher Farbstoffe.* Die Fortschritte in der Darst. künstlicher Farbstoffe beruhen nicht auf zufälligen Entdeckungen, sondern auf der Anwendung von Gesetzen, die durch streng logisch vorgehende, wissenschaftliche Forschung erkannt worden sind, u. nach welchen die Eigenschaften eines künstlichen Farbstoffs sich aus seiner Konstitution ableiten lassen. Die Mannigfaltigkeit der künstlichen Farbstoffe ist keine vorübergehende

Folge übertriebenen Angebotes und die einzelnen Nuancen lassen sich nicht durch Mischungen einiger Grundfarben herstellen. Jede chemische Verb., die eine bestimmte Farbe hat, hat einen weit lebhafteren Ton als eine Mischung verschiedener Stoffe, die dieselbe Nuance ergeben. Auch die Beziehung der Farbstoffe zu den einzelnen Geweben macht eine grofse Auswahl unter ihnen nötig. Die Farbstoffe sind in den Geweben gelöst, und ein Lösungsmittel, welches, wie die Baumwolle, gewisse Farben nicht löst, kann sehr wohl als Lösungsmittel für andere Farbstoffe dienen. Die Auffindung von Farbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle färben, war ein grofser Fortschritt, und der Vf. erblickt in der Entdeckung des ersten Farbstoffs dieser Art, des Kongo, und der übrigen Baumwolle direkt färbenden Substanzen, keinen Zufall, sondern die Folge rein logischer Entwickelung. — Das Vorurteil, dafs die künstlichen Farbstoffe weniger echt seien als die natürlichen, und dafs die Farbstoffe mit lebhaften Tönen leichter vergänglich seien als die mit matten Tönen, beruhte auf dem zufälligen Umstand, dafs die ersten künstlichen Farbstoffe, Magenta u. a., unhaltbar waren; gerade die lebhaftesten neueren Farbstoffe, wie die Rhodamine, besitzen eine sehr grofse Beständigkeit. (Worlds Congress of Chemists Chicago. [21/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 456—63.) Bodländer.

Fälschung *von Farbstoffen.* Als *Zinnober* war ein Gemisch von Anilinrot mit 10—30% Thon verkauft worden. (Rev. intern. falsific. **7**. 42.) Hefelmann.

R. Ed. Liesegang, *Lichtempfindliche Farbstoffe* (**93**. II. 1116). *Kongorot* ist nur bei Zusatz von Zinnchlorür und Eisenoxalat lichtempfindlich. Mit *Fluorescein* getränktes Papier wird nach zweistündigem Liegen in der Sonne fast farblos. Mit öls. Natron wird das Papier intensiv gelb und im Licht hellrosa, ebenso das mit kohlens. Natron entstehende Orange. Mit Kaliumferridoxalat wird es hellrosa-grau und bei Belichtung dunkelbraunrot. Es eignet sich hier ausnahmsweise dieses Salz als Zusatz besser als das einfache Ferridoxalat für einen Lichtpausprozefs. *Pikrinsäure* färbt sich am Tageslicht unbedeutend dunkler gelb, durch Oxals. und Weins. wird sie gebleicht, die schwachrosa Färbung mit Zinnchlorür und die hellbraunrote mit Soda verändern sich kaum. Bleiacetat macht brauner, im Licht wird die Färbung intensiver. Mit Kaliumferridoxalat behandeltes Papier wird am Licht stark rotbraun. (Phot. Arch. **34**. 338—39. 16/11. 93). Muhlert.

W. de W. Abney, *Belichtung und chemische Wirkung.* Versuche des Vfs. haben ergeben, dafs die Stärke der chemischen Wirkung nicht dieselbe ist, wenn das Prod. aus Intensität des Lichtes und Belichtungsdauer dasselbe ist. Vielmehr ist, besonders für weniger lichtempfindliche Platten, die Wirkung schwächer, z. B. für halb so starkes Licht bei doppelter Belichtungszeit. Dagegen bleibt die Tonabstufung (d. h. das Verhältnis der Wirkung bei verschiedener Belichtungszeit) für verschieden intensives Licht dieselbe. Interessante Ergebnisse hatte die unterbrochene Belichtung mit sehr kurzen Einzelbelichtungen. Wurde eine Platte unterbrochenen, sehr kurzen Belichtungen ausgesetzt, so war die Wirkung schwächer, als wenn die Platte ununterbrochen während einer Zeitdauer, welche gleich der Summe der Einzelbelichtungen war, belichtet wurde. Dieser Unterschied wurde um so gröfser, je länger die Intervalle zwischen den Einzelbelichtungen wurden. Wenn die Zeit der Ruhe und der Belichtung dieselbe war, war die Wirkung umso schwächer, je rascher beide mit einander abwechselten. (Photography 1893. 682; Phot. Arch. **34**. 339—43. 16/11. 93.) Muhlert.

Grépeaux, *Das Photographieren in den Naturfarben* (**93**. II. 1116). Verfasser beschreibt die von Gebr. Lumière bei ihrem Verf. angewandte Kasette. Die lichtempfindliche Platte ist in einem Holzrahmen zwischen Kautschukrändern eingepreßt, so dafs sich hinter derselben ein dicht abgeschlossener Hohlraum befindet, der ver-

mittels einer Druckbirne mit Quecksilber gefüllt werden kann. (Phot. Arch. **34**. 345—46.) MUHLERT.

C. Engler, *Über die künstliche Darstellung von Petroleum.* Der Vf. rekapituliert seine bekannten Anschauungen und Versuche über die Entstehung des Petroleums. (Vgl. **93**. II. 260.) (WORLDS Congress of Chemists Chicago [23/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 379—82.) BODLÄNDER.

Patente.

F. F. Grafton, Manchester, Lancaster, *Drucken von Teerfarben auf Anilinschwarzgrund.* Man beizt das Gewebe mit Tannin und Brechweinstein oder anderen Antimon oder Zinn enthaltenden Salzen, klotzt es dann nach dem Waschen und Trocknen mit den zur Erzeugung von Anilinschwarz dienenden Chemikalien (Lösung von chlorsaurem Kali, Ferrocyankalium, Anilinsalz und Salzsäure), druckt darauf die Teerfarbstoffe, z. B. Methylenblau mit einer Reserve, welche die Bildung von Anilinschwarz verhindert, z. B. essigsaurem Natron, auf und entwickelt schliefslich das Anilinschwarz durch Dämpfen oder Aufhängen. Durch die neue Kombination der im einzelnen bekannten Teile des Verfahrens erhält man sehr feine, sonst nur schwierig erzielbare Musterungen. (Patentbl. **14**. 1021. DRP. 70 793. 14/8. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Färben von Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen.* Man färbt die Wolle zuerst mit den Farbstoffen im sauren Bade, am vorteilhaftesten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, an und behandelt die so mit den Farbstoffsulfosäuren imprägnierte Wolle nachträglich in demselben oder einem zweiten Bade in der Kochhitze mit den die Farblackbildung hervorrufenden Metallsalzbeizen. Man erzielt durch diese neue Reihenfolge der üblichen Färbeoperationen selbst auf den härtesten und dicksten Stoffen (stark gewalkten Tuchen, Fez, Hutfilzen, stark geschlagenen Kammgarnstoffen) völlige Durchfärbung des Stückes, was bisher sehr schwierig war, so z. B. beim Färben von Alizarinrot auf Kommistuch. (Patentbl. **14**. 1112. DRP. 70 861. 30/7. 92.)

M. M. Rotten, Berlin, *Färben von Textilstoffen jeder Art in der Indigoküpe.* Man bringt die Textilstoffe in einen luftdicht verschlossenen Behälter, aus dem man alsdann durch Einleiten von Wasserdampf die Luft austreibt, worauf mittels eines Pumpwerkes die Küpenflüssigkeit unter Abschluſs von Luft durch das zu färbende Material hindurchgepreſst wird. (Patentbl. **14**. 1112. DRP. 71 201. 24/4. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Auramin.* In dem Verf. des Hauptpatentes können an Stelle von Schwefel andere wasserstoffbindende Substanzen und Oxydationsmittel verwendet werden, wie z. B. Chinone, oder aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrophenole u. Nitraniline, wobei der Prozeſs analog den in den Patentschriften Nr. 53 614 u. Nr. 58 277 angegebenen verläuft. Zur Ausführung des Verfahrens wird ein auf 130—180° erhitztes Gemisch der Diamidodiphenylmethanbase oder von deren Hydrol, bezw. Thiohydrol mit einem der genannten Oxydationsmittel in einem Strom von trockenem Ammoniakgas behandelt; zweckmäſsig wird dabei ein Überschuſs des Oxydationsmittels angewendet. (Patentbl. **14**. 1025. DRP. 70 908. 19/1. 93. — II. Zus.-Pat. zu 53 614. 8/8. 89. und I. Zus.-Pat. zu 58 277; C. **91**. II. 904.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Auramin.* Statt des Tetramethyldiamidodiphenylmethans des Hauptpatentes wird Tetramethyldiamidodimethyldiphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel und Überleiten von Ammoniakgas in ein Auramin übergeführt. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71 329. 14/3. 93. — III. Zus.-Pat. zu 53 614. 8/8. 89. und II. Zus.-Pat. zu 70 908 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer Farbstoffe saurer Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol.* In dem Verf. des Hauptpatentes kann das daselbst verwendete α-Naphtylamin durch eine Reihe von

α-Naphtylaminsulfosäuren ersetzt werden. Es entstehen hierdurch Farbstoffe, welche im Gegensatz zu denjenigen des Hauptpatentes sauren Charakter besitzen. Dieselben färben Wolle in saurem Bade zum Teil in violettblauen, zum Teil in reinblauen, schönen und leuchtenden Nüancen an, u. verschiedene derselben zeichnen sich durch hervorragende Wasch- und Alkaliechtheit bei vortrefflichem Egalisierungsvermögen aus. Von α-Naphtylaminsulfosäuren kommen die $\alpha_1\,\alpha_4$-, die $\alpha_1\,\beta_3$- und die $\alpha_1\,\beta_4$-Naphtylaminsulfosäuren zur Verwendung. Das Verfahren zur Darst. der Farbstoffe schliefst sich demjenigen des Hauptpatentes an: als Verdünnungsmittel wird insbesondere verdünnte Essigsäure angewendet. (Patentbl. **14**. 1067. DRP. 71147. 20/12. 92. — II. Zus.-Pat. zu 45 268. 28/2. 88.; C. **89**. I. 208 und I. Zus.-Pat. zu 60 922; C. **92**. I. 728.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure.* Durch Vereinigung der in der Patentschrift Nr. 62 289 charakterisierten $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure mit 2 Molekülen eines Diazokörpers entstehen dunkelblauschwarze, sogen. primäre Disazofarbstoffe von aufsergewöhnlicher Farbstärke und gutem Egalisierungsvermögen. Die Darst. geschieht in der Weise, dafs 1 Mol. $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure in Soda gel. und mit 2 Mol. einer Diazoverb. in dieser Lsg. zusammengebracht wird. Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird 12 Stunden bei 0 bis 10° gerührt und dann zum Sieden erhitzt. (Patentbl. **14**. 1094. DRP. 71 199. 24/4. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* 1,4[1]-Dinitroanthrachinon wird durch Erhitzen mit dem zehnfachen Gewicht rauch. Schwefelsäure von 12% Anhydrid auf 160° erhitzt, die Schmelze in W. gegossen und ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff wird trocken mit konz. Schwefelsäure 5 Std. lang auf 130° erhitzt, bis er unl. geworden ist, und durch Eingiefsen in W. gefällt. Das erhaltene Farbstoffgemisch kann durch Umkrystallisieren aus Eg. oder Nitrobenzol zerlegt werden. Es besteht aus dem Farbstoff des Beispiels a. des Hauptpatents und aus einem etwas leichter löslichen von ganz ähnlichen Eigenschaften. Für technische Zwecke wird eine Trennung nicht vorgenommen. Das Farbstoffgemisch färbt chromgebeizte Wolle schön violettblau. (Patentbl. **14**. 1137. DRP. 71 435. 2/6. 92. — Zus.-Pat. zu 67 102. 5/11. 91.; C. **93**. I. 1055.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung von Rhodamin in höher alkylierte blaustichigere Farbstoffe.* Werden Gemische oder Lsgg. eines Rhodamins der Phtalsäure- oder Bernsteinsäurereihe in Alkoholen mit Mineralsäuren behandelt, so entstehen neue Farbstoffe von blaustichigerer Nüance, welche den Charakter der Rhodamine besitzen, aber eine gröfsere Affinität zur tierischen u. pflanzlichen Faser zeigen. Als Alkohole können nicht nur die einwertigen der Fett- oder aromatischen Reihe benutzt werden, sondern auch mehrwertige, wie z. B. Glycerin. Von Mineralsäuren eignen sich besonders Schwefelsäure und gasförmige oder starke wässerige Salzsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind mit denen des Patentes Nr. 66 238 identisch. Es läfst sich daraus der Schluſs ziehen, dafs diese alkylierten Rhodamine nicht Ammoniumbasen, sondern Ester sind, und dafs die Rhodamine selbst nicht als Laktone, sondern als freie Säuren zu betrachten sind. Den Rhodaminen käme mithin folgende Formel zu:

$$O<\begin{matrix}C_6H_3NR_2\\C_6H_3NR_2Cl\end{matrix}>C-C_6(_2)H_4-COOH,$$

während die alkylierten Rhodamine die Konstitution

$$O<\begin{matrix}C_6H_3NR_2\\C_6H_3NR_2Cl\end{matrix}>C-C_6(_2)H_4-COOR$$

haben würden. Zur Darst. der neuen Farbstoffe wird die Rhodaminbase oder ein Salz derselben in dem A. aufgeschlämmt oder gelöst, in der Kälte oder auf dem Wasserbade mit der Säure behandelt, bis keine Zunahme der Bläuung mehr wahrnehmbar ist. Das Reaktionsprod. wird, event. nach vorheriger Neutralisation mit Soda, durch Kochsalz ausgefällt und nötigenfalls durch Umlösen gereinigt. Die Rhodaminester lösen sich leicht in W. und färben in blaueren Tönen als das Ausgangsmaterial. (Patentbl. **14**. 1137. DRP. 71 490. 11/3. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 27. Dez. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 3. 17. Januar.

Apparate.

A. W. Nibelius, *Einrichtung eines Wasserbades.* Das Wasserbad zeigt keinen wesentlichen Unterschied von den bekannten Apparaten mit konstantem Niveau. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 374—75.) BODLÄNDER.

G. Oddo, *Neuer Apparat für Sublimationen* (Fig. 8). Ein Gestell trägt auf seinen beiden Ringen 2 Asbestscheiben *a* u. *b*. Die Scheibe *a* ist in der Mitte durchlöchert und trägt in dieser Öffnung das Becherglas *c* von dünnen Wänden und nicht sehr hoch, worin sich die zu sublimierende Substanz befindet. Zwei andere gröfsere Becher sind darüber gestülpt. Das innere dient dazu, die sublimierende Substanz aufzufangen, das äufsere soll die Dämpfe zurückhalten, die aus dem ersten entweichen. Die Scheibe *b* hat den Zweck, die Wärme der darunter stehenden Flamme möglichst zu verteilen u. wird je nach der Flüchtigkeit der Substanz dem Becher *c* mehr oder weniger genähert. Es ist gut, auf die durchlöcherte Asbestscheibe zwei ebenfalls durchlöcherte Papierscheiben zu legen, welche sich um den Rand der beiden Becher legen, und den Verlust von Dämpfen verhüten. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 313—14. 31/10. 93. Palermo.) SACHSSE.

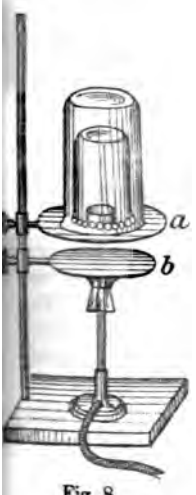


Fig. 8.

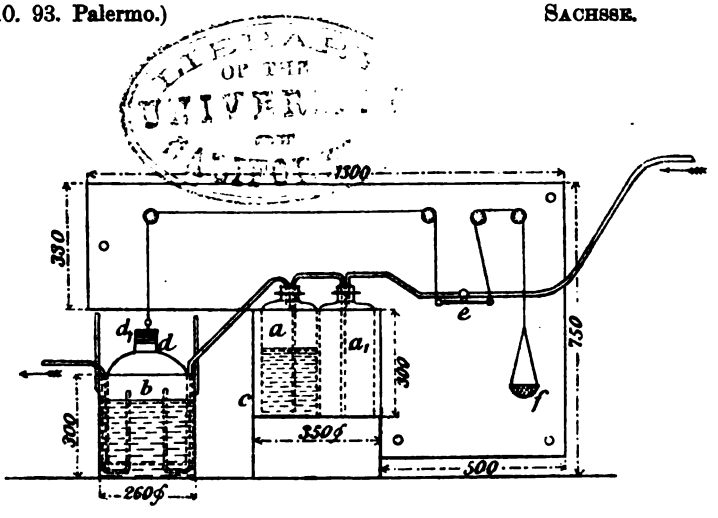


Fig 9.

A. Kaysser, *Gaserzeuger für Laboratorien* (Fig. 9). Das durch Einblasen von Luft aus der Hochofenwindleitung in Benzin erzeugte Gas sammelt sich im Gasometer *b*, das durch die Bleigewichte *d* und d_1 beschwert ist. Steigen und Fallen desselben bei Schwankungen des Winddruckes teilt sich vermittels der Kette u. der mit Gegengewichten beschwerten Schale *f* dem Hahne *e* mit, welcher bei zu viel Luft abgestellt, bei zu wenig Luft geöffnet wird. Die Flasche *a* enthält 5—6 l Benzin u. ist mit a_1 verbunden, welche beim Nachlassen des Druckes zurücksteigendes Benzin aufnimmt. Beide Flaschen stehen in dem mit warmem W. gefüllten Bassin *c*. Zweck-

mäfsiger ist es, die Flaschen nicht hinter den Hahn *e*, sondern zwischen diesen und das Zuleitungsrohr *g* einzuschalten. (Stahl u. Eisen **13**. 1045—46. Duisburg.) Bodl.

H. Bremer, *Extraktionsapparate für Flüssigkeiten.* Der in Fig. 10 gezeichnete Apparat dient zum Extrahieren mit Extraktionsmitteln, die spezifisch leichter sind als das Lösungsmittel der zu extrahierenden Substanz. Er besteht aus einem äufseren Mantel aus Glas oder Metall, der oben mit dem Kühler, unten mit dem inneren Glasgefäfs verbunden ist, dessen bauchiger Teil die zu extrahierende Lsg. aufnimmt. In das bauchige Glasgefäfs ist unten eine 6—7 mm weite Glasröhre eingeschm., die an ihrem in den Glaskörper hineinragenden Ende zugeschm. und seitlich mit einem Kranz feiner Öffnungen versehen ist. Die Kuppe mufs möglichst kurz sein. Die Glasröhre ist gleich scharf nach oben gebogen und oben unterhalb der Kühlermündung zu einem Trichter erweitert. Oben ist das bauchige Gefäfs ebenfalls verjüngt, jedoch offen oder undicht mit einem Glasstopfen verschlossen. Kurz unterhalb der Mündung ist eine Glasröhre eingeschm., die zum Abfluſs des gesättigten Extraktionsmittels zurück in den Destillationskolben dient. — Beim Gebrauche füllt man das innere Gefäfs fast bis zur Mündung mit der zu erschöpfenden Lsg. Ist ein in der Lsg. suspendierter Nd. zu erschöpfen, so füllt man in das Trichterrohr so viel Extraktionsmittel, dafs die Lsg. ganz in das bauchige Gefäfs zurückgedrängt wird. Das Abflufsrohr wird locker mit entfetteter Baumwolle verstopft. Die Extraktion vollzieht sich sehr schnell bei einer Temperatur, die wenig unter dem K. des Extraktionsmittels liegt. Für gröfsere Mengen von Fll. hat Vf. auf Neufeld's Vorschlag einen Apparat konstruiert, bei dem Zufluſs- und Abflufsrohr in das bauchige Gefäfs selbst hineinverlegt worden sind. Dieser App. arbeitet nicht so exakt.

Fig. 10.

Fig. 11.

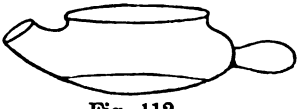


Fig. 112.

Für Extraktionsmittel von höherer D. als das Lösungsmittel der zu extrahierenden Substanz dient der Apparat in Fig. 11, der ebenfalls in den äufseren Mantel eingesetzt wird. In die obere, etwas weitere Öffnung des bauchigen Glasgefäfses ist ein unten zugeschm. und an den Seiten durchlöcherter Trichter eingesetzt. Die unten angeschm. Röhre dient als Abflufsrohr. Sie geht nicht ganz hinauf zur Höhe des bauchigen Glasgefäfses, damit die spezifisch leichtere Lsg. durch ihre gröfsere Höhe den Druck des spez. schwereren Extraktionsmittels überwindet und dieses zum Abfluſs zwingt.

Die Einschnürung der Röhre verhindert eine Heberwirkung der Röhre. Vor Einfüllung der zu extrahierenden Lsg. sperrt man die Abflufsröhre durch eine genügende Menge des Extraktionsmittels ab. Die untere perforierte Trichtermündung tauche in die Lsg. ein, damit die kleinen Tröpfchen des Extraktionsmittels getrennt bleiben. — Die geschützten Apparate sind von JOH. GREINER in München, Neuhauserstr. 119, zu beziehen. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 20—22. München. Königl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

W. Prausnitz, *Ein neues Wägeschiffchen.* Das Schiffchen, Fig. 12, soll das Abwägen von Substanzen in fester oder fl. Form u. Einfüllen derselben in Kolben etc. erleichtern. (Bezugsquelle: GREINER und FRIEDRICHS in Stützerbach in Thüringen.) (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 24. München.) HEFELMANN.

L. Claisen, *Siedekölbchen für fraktionierte Destillation.* Die Kölbchen haben die in Fig. 13 u. 14 abgebildete Gestalt. Der Kolbenhals ist, wie bei dem von KAHLBAUM ersonnenen Destillationsaufsatz, zweiteilig; das eine Stück dient zum Einbringen des Kapillarrohres, der seitliche Ansatz zur Aufnahme des Thermometers; die oberen Öffnungen sind von solcher Weite, dafs ein Stück Kautschukschlauch bequem übergezogen u. andererseits das Kapillarrohr und das Thermometer noch leicht durchgeschoben werden kann. Man vermeidet so die Übelstände, welche die Anwendung der doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit sich bringt, das häufige Abbrechen der Kapillarfäden u. das Zerdrücktwerden der Thermometer. Aufserdem besitzen diese Fraktionskolben noch andere Vorteile, die den Vf. veranlafsten, ihnen vor der Vorrichtung, durch welche ANSCHÜTZ in sinnreicher Weise die Doppelbohrung vermeidet, den Vorzug zu geben. Ein Überschleudern der Fl. bei stofsweifsem Sieden bis in den Kühler ist hier an sich schon weniger leicht möglich, als bei einem einfachen Kolbenhalse; gänzlich kann es vermieden werden, wenn man in das (in diesem Falle nicht verengte) Seitenrohr (Fig. 14) ein paar gröbere Glasstücke einfüllt, welche den Stofs der auf-

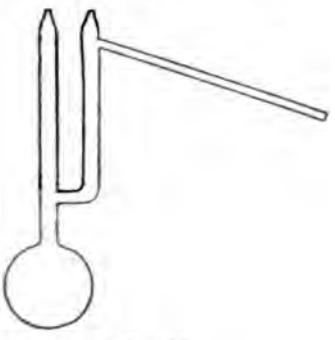


Fig. 13.

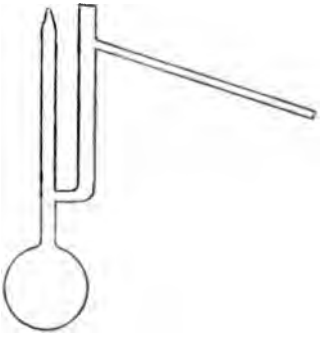


Fig. 14.

Fig. 15.

wärts geschleuderten Fl. brechen. Den Raum über den Glasstücken kann man — natürlich nur bei Fll. von nicht zu hohem Siedepunkt — mit Glasperlen ganz oder teilweise ausfüllen und so die Vorteile der HEMPEL'schen Kolonne mit der Vakuumdestillation verbinden. Auf letztere Weise hat Vf. viel raschere Trennungen u. viel schärfere Siedepunkte erzielen können als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Indes auch schon ohne die Glasstücke und Perlen machen sich, infolge des vom Dampf zurückzulegenden längeren Weges, die von ANSCHÜTZ hervorgehobenen Unterschiede des Erhitzens über freier Flamme u. der Destillation aus dem Ölbade nicht in dem Maße geltend, wie bei dem einfachen Kolbenhalse. Kolben der erwähnten Art werden von der Glasbläserfirma C. HEINZ & Co. in Aachen angefertigt. (LIEBIG's Ann. **277**. 177—78.) ARENDT.

J. W. Brühl, *Rezipient für fraktionierte Destillation im Vakuum.* Dem früher (**89**. I. 309 u. 310) beschriebenen und abgebildeten Apparat hat Vf. die durch Fig. 15 S. 131 erläuterte, etwas abgeänderte Form gegeben. Derselbe wird von C. DESAGA in Heidelberg in drei Größen geliefert: Inhalt der Eprouvetten ca. 100—1000 ccm. — Die von CLAISEN (vorst. Ref.) beschriebenen Siedeölbchen erklärt Vf. für sehr empfehlenswert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2510. 13/11. [14/10.*] 93.) ARENDT.

Henri Moissan, *Ein neuer elektrischer Ofen.* Der neue Ofen unterscheidet sich von dem vom Verfasser früher beschriebenen dadurch, daſs die Substanzen nicht mehr in Berührung mit dem elektrischen Strome, d. h. mit Kohlenstoffdämpfen erhitzt werden. Der gebrannte Kalk, den Vf. als Umhüllung für seinen früheren Ofen benutzte, kann ersetzt werden durch den Coursonstein. Es ist das ein Kalkstein, der zwei Vorteile bietet, erstlich eine größere Festigkeit und dann, daſs man ihn leicht in Stücken von wünschenswerter Größe antrifft. Der neue Ofen besteht also aus einem Coursonstein von parallelepipedischer Form, in welchem sich eine große Höhlung befindet. Zwei Rinnen enthalten die Elektroden, die ebenso beweglich sind, wie bei dem früheren Ofen. Auf den Wandungen der Höhlung befinden sich abwechselnd Platten von 0,01 m Dicke, zunächst von Magnesia, dann von Kohle.

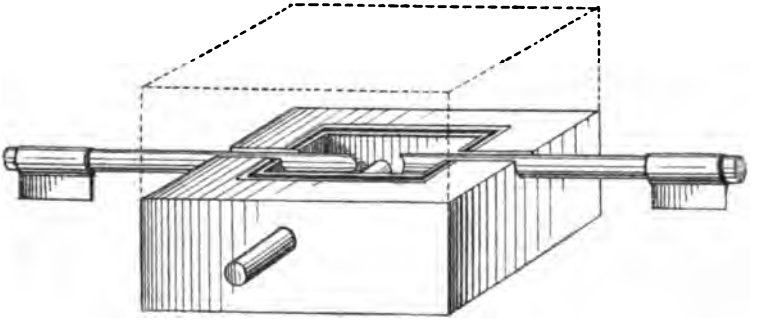


Fig. 16.

Diese Platten, vier an der Zahl, folgen so aufeinander, daſs die Magnesia immer in Berührung mit dem Kalk ist und die Kohlenplatte das Innere des Ofens bildet. Da die Magnesia nicht durch Kohle reduziert wird, so kann sie nur durch Verflüchtigung verschwinden, während bei diesen hohen Temperaturen der Kalk in Berührung mit der Kohle schmelzen und rasch ein flüchtiges Calciumcarbid bilden würden. Endlich geht ein Rohr aus Kohle durch den Ofen, das senkrecht zu den Elektroden gestellt ist. Sein Durchmesser kann zwischen 0,01 und 0,02 m schwanken, es liegt 0,01 m unter dem Bogen und 0,01 m über dem Boden der Höhlung. Mit diesem Apparate

hat Vf. mit Strömen gearbeitet, die zwischen 300 Ampère u. 70 Volt u. 1000 Ampère und 60 Volt schwankten. Der diesen hohen Temperaturen ausgesetzte Teil der Kohlenröhre verwandelt sich vollständig in Graphit. Besteht aber die Röhre aus reinem Kohlenstoff, und ist sie sorgfältig unter starkem Druck hergestellt, so bildet der Graphit einen wahren Filz, und der Durchmesser des Rohres ändert sich nicht wahrnehmbar.

Will man die direkte Einw. der Kohle auf die untersuchten Substanzen vermeiden, so kann man das Rohr mit Magnesia ausfüttern, wobei der Vers. durch die Verdampfung dieses Oxyds allerdings begrenzt ist. Neigt man das Rohr etwas, so erhält man einen Apparat zur Herstellung widerstandsfähiger Metalle. Man läfst das zu reduzierende Gemisch bis zur Mitte des Rohres hineingleiten, während das Metall auf der geneigten Ebene abläuft. Mit einem Strome von 600 Ampère und 60 Volt kann man leicht in einer Stunde einen Regulus von 2 kg von geschmolzenem Chrom erhalten. Das Metall wird in einem Tiegel von Chromsesquioxyd aufgefangen, wo es hinreichend lange flüssig bleibt, um sich zu läutern. Man erhält nach dem Erkalten ein weifses, sehr hartes, feinkörniges Metall, das durch die Politur einen schönen Glanz erhält.

Die bei diesen Verss. angewandte Magnesia wurde nach den Angaben von SCHLÖSING bereitet. Man mufs dieses Oxyd von den kleinen Verunreinigungen befreien, die seinen F. bedeutend erniedrigen. Zu diesem Zweck wird das Magnesiumhydrocarbonat mehrere Stunden im PERROT'schen Ofen calciniert. Es wird dann zu einem feinen Pulver verrieben und mit einer verd. Lsg. von Ammoniumcarbonat digeriert, dann gut ausgewaschen und bei der höchsten Temperatur calciniert, die ein guter Windofen liefern kann. Durch Zusatz von W. bildet man aus dieser Magnesia eine dicke Paste, aus der man durch Druck in hölzernen Formen die Platten bildet. Nachdem dieselben langsam getrocknet sind, werden sie in der Muffel gebrannt.

Bringt man Silicium in einem Schiffchen aus Kohle in die Mitte der Röhre, und erhitzt man mit einem Strome von 1000 Ampère und 60 Volt, so erhält man auf dem oberen Teile der Wandung prismatische Nadeln von Siliciumcarbid von mehreren Millimetern Länge. Dieselben haben sich unter diesen Verhältnissen durch Verb. von Kohlenstoffdampf mit Siliciumdampf gebildet. Unter denselben Verhältnissen bildet sich auch leicht Vanadiumcarbid. (C. r. **117**. 679—82. [20/11.*] 93.)

SACHSSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Ditte und **R. Metzner**, *Einwirkung von Metallen auf die sauren Lösungen ihrer Chloride.* Taucht man ein Zinnblättchen in die konz. saure Lsg. von Zinnchlorür, die mit einer Schicht W. überschichtet ist, so bilden sich in der Nähe der Trennungsfläche zwischen beiden Schichten schnell Zinnkrystalle. Vff. haben eine Unters. über die elektrischen Verhältnisse in diesem Systeme angestellt. (C. r. **117**. 691—94. [20/11.*] 93.)

SACHSSE.

Harry C. Jones, *Die Dissociation von Verbindungen in Wasser, gemessen durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes, und einige Untersuchungen mit organischen Verbindungen.* (Philos. Mag. [5.] **36**. 465—97. — C. **93**. I. 458. 715.)

BODLÄNDER.

W. Simon, *Modelle zur Erläuterung der Beziehung zwischen Gasvolumen und Molekulargewichten.* Der Vf. glaubt, die Gasgesetze u. die Hypothese von AVOGADRO dadurch beim Unterricht verständlicher machen zu können, dafs er die Atome jedes Elementes durch Kugelsektoren von solcher Gröfse darstellt, dafs die Moleküle der Ele-

memente oder der Verbb. sich aus diesen Sektoren in Form von Kugeln gleichen Durchmessers zusammenstellen lassen. Jeder Kugelsektor wird aus solchem Material dargestellt, daſs sein Gewicht dem Atomgewicht proportional ist. Ein Gefäſs von bestimmtem Inhalt faſst dann von allen Molekülmodellen gleichviele, und das Gewicht jedes Molekülmodells, also auch der in dem Gefäſs enthaltenen Modelle, ist dem Molekulargewicht proportional. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 542—43.) BODLÄNDER.

Victor Meyer und **A. Münch**, *Über ein exaktes Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische.* Es wurden die Gasgemische in cylindrischen Gefäſsen von der Form Fig. 17 erhitzt. Das Explosionsgefäſs *a* wurde in die Kugel des Luftthermometers gebracht, die Durchleitung der Gase wurde durch eine bis auf den Boden gehende enge Röhre bewirkt. Das Luftthermometer wurde entweder direkt in das Metallbad gebracht oder durch eine Hülse *b* von dem Metall abgetrennt, die Temperaturbestimmung erfolgte durch Verdrängung der Luft im Thermometer unmittelbar nach der Explosion durch HCl-Gas und Auffangen des Gasgemenges über ausgekochtem Wasser. Die Wärmebildung im Moment der Explosion übt keinen Einfluſs auf das Luftthermometer; dies ergab sich daraus, daſs das in siedendes Wasser gebrachte Luftthermometer genau denselben Siedepunkt ergab, wenn unmittelbar vor der Messung Knallgas im inneren Gefäſs zur Explosion gebracht wurde, als wenn keine Explosion stattfand. Die Explosionstemperatur von *Knallgas* liegt im Mittel von 38 Versuchen bei ca. 650° u. schwankte selbst bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen zwischen 620 und 680°. Eine Änderung der Stromgeschwindigkeit des Gases beeinfluſst die Explosionstemperatur nicht. Eine Messung der Explosionstemperatur des ruhenden Knallgases war nicht möglich, weil durch den im abgeschlossenen Gefäſs bei der Explosion auftretenden Druck das Volum des Thermometers infolge des Erweichens des Glases bei der Versuchstemperatur sich änderte. Die Einführung von Glassplittern und Seesand in das Explosionsgefäſs übt keinen Einfluſs auf die Entzündungstemperatur aus. Bei Gg. von Platin trat unter den gewählten Bedingungen keine Explosion, sondern nur stille Vereinigung ein. Die Gröſse des Explosionsraumes ist ohne Einfluſs auf die Entzündungstemperatur, u. auch Trocknen des Gases durch Chlorcalcium beeinfluſst dieselbe nicht.

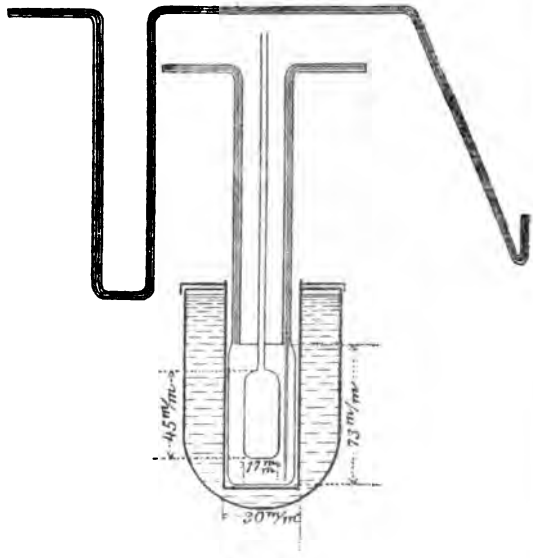


Fig. 17.

Bei der Explosion von *Kohlenoxydknallgas* wurden Temperaturen von 636—814° beobachtet. Auch die Explosion von H_2S mit Sauerstoff lieferte unbefriedigende Ergebnisse, weil, wie beim Kohlenoxyd, auch hier der gröſste Teil des Gasgemisches nicht explodiert, sondern durch stille Vereinigung verbrennt. Bei der *Entzündung von Kohlenwasserstoffen* mit äquivalenten Mengen Sauerstoff zeigte sich ein Sinken

der Entzündungstemperatur mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Es explodieren Gemische von Sauerstoff mit Methan bei 667°, Äthan 616°, Propan bei 547°, Isobutan bei 548°; das Normalbutan wurde nicht untersucht. Mehrfache Bindung des Kohlenstoffes erniedrigt die Explosionstemperatur, wie folgende Tabelle ergiebt:

Äthan	616°	Propan	547°	Isobutan	548°
Äthylen	580°	Propylen	504°	Isobutylen	543°
Acetylen	511°.				

Ein Gemisch von 1 Volum Leuchtgas mit 3 Volumen Sauerstoff explodiert bei 648°; eine Mischung von Luft und Leuchtgas konnte nicht zur Explosion gebracht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2421—32. 13/11. 93. Heidelberg.) BODL.

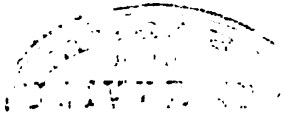
G. Magnanini und **T. Bentivoglio**, *Elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen organischer Säuren bei Gegenwart von Borsäure.* (Vgl. **93**. I. 1003.) Der Einfluſs des Borsäurezusatzes auf die Leitfähigkeit der Salze zeigte sich verschieden. Die Resultate, die man auf diese Weise erhält, sind nicht so sicher wie die, welche man bei Anwendung der Borsäuremethode auf die freien Säuren erhält. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 451—57. Modena.) SACHSSE.

B. Moore, *Über die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten.* Es wurde die Zeit gemessen, während der die durch ein Krystallfragment eingeleitete Krystallisation in unterkühltem Eg. oder Phenol, das sich, umgeben von einem Bade von konstanter Temperatur, in einem U-Rohr befand, von einer Marke zu einer zweiten fortschritt; die Krystallisation ging stets von oben nach unten vor sich, wodurch verhütet wurde, daſs infolge der damit verbundenen Erwärmung Störungen entstanden. In demselben Rohr blieb die Geschwindigkeit gleichmäſsig, und in verschiedenen Röhren war sie gleich groſs, so daſs die beobachteten Zahlen ein wahres Maſs für die Fortpflanzung der Krystallisation darstellen. Für Eg. (F. = 15,1°) ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

t	v	t	v
3,1	4,40	7,1	10,77
4,1	6,18	8,1	12,31
5,1	7,69	9,1	13,51
6,1	9,33	10,1	14,45

Die Temperaturen t bedeuten den Grad der Unterkaltung, die Geschwindigkeit v die Fortpflanzung der Krystallisation in Kubikmetern pro 100 sec. Ähnlich waren die mit Gemischen von Phenol und W. erhaltenen Resultate, die jedoch erheblich niedrigere Werte von v lieferten. In allen Fällen stieg die Geschwindigkeit mit dem Grad der Überkaltung, nahm aber langsamer ab als diese, so daſs es aussieht, als ob sie einem *Maximum* zustrebte. Es ist denkbar, daſs bei sehr starker Überkaltung die Geschwindigkeit wieder abnehmen und auf Null sinken würde, so daſs eine Substanz im Zustande einer plastischen Masse, wie Glas oder Pech, resultieren würde; doch lieſs sich dies nicht experimentell prüfen, weil nach einer stärkeren Überkaltung bei allen untersuchten Substanzen spontane Krystallisation eintrat. Gemische haben eine kleinere Geschwindigkeit als reine Substanzen. (Z. physik. Chem. **12**. 545—54. Physik. Chem. Lab. Leipzig. Juli 1893.) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.* Bis zu einem Gehalt von 31,5% $CaCl_2$ scheidet sich aus einer Lsg. von Chlorcalcium beim Abkühlen Eis ab, und der Gefrierpunkt sinkt auf — 52°. Bei stärkerer Konzentration krystallisiert das Hexahydrat, F. + 29,44°. Bei 51,2% krystallisiert das Tetrahydrat, welches sich in eine allotrope Modifikation umwandelt. Der Vf. berechnet die Molekulargröſse des nicht gebundenen W. in der mit dem



Hexahydrat in Berührung stehenden Lsg. unter der Annahme, daſs die Fl. eine Lsg. von W. in geschmolzenem Hexahydrat sei; daraus würde sich eine Molekulargröſse des W. ergeben, die von $70H_2O$ in der wasserärmsten Lsg. auf etwa $2H_2O$ in der wasserreichsten, an $CaCl_2 + 6H_2O$ gesättigten Lsg. sinkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2766—71. 11/12. 93.) BODLÄNDER.

Meyer Wildermann, *Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in Lösungen.* (Forts. zu **93**. II. 521.) Der Vf. weist auf die Unterschiede zwischen den aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit berechneten Werten von i bei vielen Elektrolyten hin. Unter der Annahme, daſs das Massenwirkungsgesetz ausnahmslos Geltung habe, und sowohl die nichtelektrolytische Dissociation gröſserer Molekularkomplexe in die einfachen Moleküle, als die elektrolytische Dissociation der Komplexe u. der einfachen Moleküle in Ionen beherrsche, entwickelt der Vf. Formeln für die Berechnung des Dissociationsgrades aus Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit. Auch in den verdünntesten Lsgg. von Elektrolyten nimmt der Vf. noch gröſsere Komplexe mit deren Ionen an, ebenso aber auch in den Lsgg. von Nichtleitern neben einfachen Molekülen und Komplexen elektrolytische Dissociation; in letzterem Falle sei die Anzahl der Ionen oder ihre Wanderungsgeschwindigkeit klein und die elektrolytische Dissociation nicht durch die Leitfähigkeit, sondern durch die Gefrierpunkte nachzuweisen. Wo ein Teil des Lösungsmittels in Hydraten u. ähnlichen Verbb. an den gelösten Stoff gebunden ist, werden die normalen Verhältnisse erst bei gröſseren Verdünnungen hervortreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2881—97. 11/12. 93.) BODLÄNDER.

Maurice Meslans, *Ätherifikationsgeschwindigkeit der Fluorwasserstoffsäure.* Vf. giebt folgende Zahlen, welche den Gang der Ätherifikation als Funktion der Temperatur und den Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Phänomens zeigen: Dabei bedeutet I die Zeitdauer in Stunden, II die Temperatur und III den Ätherifikationskoeffizienten:

	Einfluſs der Zeitdauer			Einfluſs der Temperatur		
	I	II	III	I	II	III
$C_2H_6O + 2HF$	$^1/_2$	186°	7,3	6	100	0
„	1	188	18	4	140	1,8
„	2	186	29	4	170	18
„	4	190	36,2	4	190	36,2
„	8	187	40,4	—	—	—
„	10	186	41,2	—	—	—

Die anfangs rasche Ätherifikation nimmt schnell ab, und nach 10 Stunden nimmt der Koeffizient nur noch sehr wenig zu. Die Temperatur hat einen beträchtlichen Einfluſs auf die Ätherifikationsgeschwindigkeit. Von 140—170° verzehnfacht sich dieselbe, und bei 190° ist sie 20-mal stärker als bei 140°.

Weitere Verss. beziehen sich auf den Einfluſs eines Überschusses von Säure oder Alkohol in einem Gemisch $C_2H_6O + nHF$, wenn n den in der ersten Querreihe der folgenden Tabelle stehenden Wert hat.

n =	0,5	2	4	1,05	4
Temperatur	185°	185°	185°	225°	220°
Dauer (Stunden)	2	1	1	1,3	1
Koeffizient	0	18	42,3	1,5	60.

Der Unterschied mit anderen Wasserstoffsäuren ist augenscheinlich. Während ein Überschuſs von A. mehr als 99% Chlorwasserstoff zu ätherifizieren erlaubt, kann

man bei HF in diesem Falle keine Spur von Ätherifikation beobachten; es hatte sich nur gewöhnlicher Ä. gebildet. Dagegen begünstigt ein Überschuſs von HF den Gang der Ätherifikation sehr stark, deren Geschwindigkeit 60-mal gröſser ist, bei dem Gemisch von 4 Mol. HF auf 1 Mol. A., als bei dem Gemisch aus nahezu äquivalenten Teilen beider Fll.

Aus thermischen Erscheinungen schlieſst Vf. auf die Existenz von beständigen Alkoholaten der Fluorwasserstoffsäure, woraus sich die Thatsachen erklären würden. Ist überschüssiger A. vorhanden, so findet sich nur ein Teil mit der HF als Alkoholat immobilisiert, der Überschuſs reagiert auf den Fluorwasserstoffäther im Augenblicke seiner Bildung und verwandelt denselben in Ä. und Fluorwasserstoff:

$$C_2H_6O + C_2H_5F = (C_2H_5)_2O + HF.$$

Bei Ggw. eines genügenden Säureüberschusses wird dagegen aller A. als beständige Verb. zurückgehalten und kann auf das Äthylfluorid nicht einwirken. — Die Einwirkung des W. auf ein Gemisch $C_2H_6O + 4(HF + nH_2O)$ ergiebt sich aus folgender Tabelle:

n = ...	0	2	3	10
Temperatur	220°	220°	220°	220°
Dauer (Stunden)	1	4	3	10
Koeffizient	60	18	5	0.

Die Geschwindigkeit der Ätherifikation nimmt rasch ab, wenn die Menge des W. zunimmt. Trotzdem tritt die Erscheinung bei einer Fluorwasserstoffsäure mit 2 Mol. W. noch ein, aber bei 220°, einer Temperatur, bei der dieses Hydrat stark dissociiert sein muſs. (C. r. **117**. 853—56. [11/12.* 93.].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. H. Pendlebury und **Mrs. Mac Killop**, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat.* Durch Gemische aus Kaliumchlorat u. HCl, die konstant auf 30° erhalten wurden, wurde Luft geleitet, und die hiervon mitgerissenen oxydierenden Gase (Chlor und Chlorverbb.) wurden in Jodkaliumlsg. aufgefangen und durch Titration des Jods bestimmt. Gleichzeitig wurden von Zeit zu Zeit Proben einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Fl. auf ihren Gehalt an Jod freimachenden Substanzen geprüft. Durch den Luftstrom wird, wie sich aus den mitgeteilten Tabellen ergiebt, nur ein Teil der oxydierenden Gase entfernt. Wird eine Lsg. von Kaliumchlorat in HCl, die vorher im zerstreuten Lichte aufbewahrt worden war, in das Sonnenlicht gestellt, so geht der Gehalt an oxydierenden Gasen bis auf eine gewisse Grenze zurück; stellt man die Lsg. dann wieder ins Dunkle, so nimmt die Menge der oxydierenden Gase zu. Da Sauerstoffverbb. des Chlors an oxydierender Wirkung im Licht einbüſsen, so ist es wahrscheinlich, daſs eine Zerstörung von diesen Verbb. auch beim Belichten der sauren Chloratlsg. eintritt. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 267. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

D. H. Jackson, *Notiz über Hyponitrite.* Hyponitrit wird nicht beim Erhitzen von Natriumnitrat mit Eisen, Aluminium oder Bariumamalgam gebildet, wohl aber durch Reduktion von Natriumnitrat mit Natriumamalgam. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man ein natriumarmes Amalgam bei niederer Temperatur einwirken läſst. Wendet man reines Natrium an, so wird wegen der Heftigkeit der Einw. kein Hyponitrit erhalten. Das nach dem gewöhnlichen Verf. dargestellte Silberhyponitrit enthält meist metallisches Silber, und dies rührt von der reduzierenden Einw. des in der Lsg. enthaltenen Hydroxylaminacetats her. Um den hieraus entspringenden

Verlust zu vermeiden, fügt man Quecksilberoxyd zu der aus dem Reduktionsprodukt erhaltenen alkal. Lsg. Dieses zerstört das Hydroxylamin, und deshalb wird das nachher erhaltene Silberhyponitrit nicht reduziert. Während sich eine reine wss. Lsg. von Natriumhyponitrit schnell in Ätznatron und Stickoxydul zersetzt, findet in Ggw. eines grofsen Überschusses von Ätznatron eine bedeutend geringere Zers. statt, und es gelingt, durch Verdampfung einer bei Reduktion konz. Nitratlsg. erhaltenen stark alkal. Hyponitritlsg. über H_2SO_4 im Vakuum Krystalle von Natriumhyponitrit zu erhalten, welche durch Waschen mit Alkohol vom Ätznatron befreit werden konnten. Da Natriumnitrit in A. wl. ist, gelingt es auch, aus einer konz. wss. Lsg. des Salzes, welche durch Wechselzers. von Silberhyponitrit u. Chlornatrium erhalten wird, die Krystalle durch Fällung mit A. zu erhalten. Ammoniumhyponitrit wurde in Gruppen von langen Nadeln durch Zers. von Silberhyponitrit mit einer alkoh. Lsg. von Schwefelammonium und Verdampfung des Filtrats über H_2SO_4 im Vakuum erhalten. Die Eigenschaften dieser Hyponitrite konnten nicht näher untersucht werden, da dieselben nur in sehr kleinen Mengen gewonnen wurden. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News **68**. 266—67. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

E. Maumené, *Barytbrechweinstein.* Auf Grund der ihm eigentümlichen Anschauungen erklärt Vf. einige Anomalien, die DUMAS und PIRIA bei der Analyse des weinsauren Antimonoxydbaryts gefunden haben. (C. r. **117**. 666—68. [13/11.* 93.) SACHSSE.

G. Hinrichs, *Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs.* Nach seiner sogen. Grenzmethode hat Vf. gezeigt (**93**. I. 920), dafs der absolute Wert des Verhältnisses H : O genau wie 1 : 16 ist, wenn man der Rechnung die Bestimmungen von DUMAS über die Synthese des W. zu Grunde legt. Durch Diskussion der in den letzten Jahren von anderen hervorragenden Chemikern ausgeführten Bestimmungen, die scheinbar damit im Widerspruche stehen, zeigt nun Vf. die Richtigkeit des oben aufgestellten Satzes. (C. r. **117**. 663—66. [13/11.* 93.].) SACHSSE.

B. Kosmann, *Über die Bedingungen der Aufnahme und Bindung des Hydratwassers der organischen Salze.* Die teils selbstverständlichen, teils irrtümlichen oder unbegründeten Anschauungen sind von dem Vf. schon seit mehreren Jahren so oft in Vorträgen und Abhandlungen dargelegt und demgemäfs hier besprochen worden, dafs an diesem Orte nur auf die früheren Referate Bezug genommen werden soll. (**87**. 910. 1191. 1386; **88**. 19. 489. 674; **89**. I. 366. 738; **90**. I. 62; **91**. II. 360. 370; **92**. I. 607; **92**. II. 124. 586.) (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 429—34. 461—65.) BODL.

Güntz, *Über die Darstellung des metallischen Lithiums.* Vf. findet, dafs die Ausbeuten bei der Elektrolyse des Lithiumchlorids desto besser werden, je niedriger die Temperatur dabei gehalten wird. Um den F. des LiCl zu erniedrigen, wird KCl zugesetzt. Während LiCl gegen 600° schm., wird ein Gemenge gleicher Moleküle KCl und LiCl schon bei 380° flüssig. Am günstigsten wird die Ausbeute bei Anwendung gleicher Gewichtsteile von KCl und LiCl; denn obwohl dieses Gemenge erst bei 450° schm., so erniedrigt sich doch während der Elektrolyse der F. desselben durch Verarmung an LiCl. Durch die Elektrolyse eines solchen Gemisches wird unter 500° ein Lithiummetall erhalten, welches frei von Fe und Li ist, aber 1—2% an Kalium enthält. — Vf. erklärt die geringere Ausbeute, welche bei der Elektrolyse des reinen von KCl freien LiCl erhalten wird, damit, dafs bei dem hohen F. des LiCl das am negativen Pole ankommende Metall sich mit dem LiCl zu Lithiumsubchlorid, Li_2Cl, vereinigt. Das Subchlorid bleibt am negativen Pol und verringert als schlechter Leiter die Stromintensität. Wenn das Subchlorür später in die geschm. M. diffundiert, so kommt es an den positiven Pol und vereinigt sich dort unter Feuererscheinung mit dem Chlor, was an den Oszillationen der Nadel des Ampèremeters beobachtet

werden kann. Unter 500° vereinigt sich das Lithiummetall nicht mehr mit LiCl. (C. r. **117**. 732—33. 27/11. 93.) FROMM.

V. H. Veley, *Die Inaktivität des gebrannten Kalkes. II. Die Einwirkung von Chlor auf Kalk.* (Vgl. **93**. II. 13.) Unterhalb 300° wirkt trocknes Chlor auf gebrannten Kalk nicht ein, oberhalb dieser Temperatur findet ein teilweiser Ersatz von Sauerstoff durch Chlor statt. (London Chem. Soc. [2/11.* 93.]; Chem. News. **68**. 266. 1/12. 93.) BODLÄNDER.

G. Kassner, *Verfahren zur Darstellung von Ferricyansalzen.* Ferrocyankalium wird bekanntlich durch PbO_2 bei Ggw von CO_2 in Ferricyankalium übergeführt. Statt des PbO_2 läfst sich mit Vorteil bleisaurer Kalk, besser das nach der Aufschliefsung durch Soda:

$$Ca_2PbO_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = PbO_2 + 2CaCO_3 \text{ (unl. Gemenge)} + 4NaOH$$

unter Druck entstehende Gemenge von $PbO_2 + 2CaCO_3$ verwenden. Das nach der Oxydation des Blutlaugensalzes zurückbleibende Gemenge von $PbO + 2CaCO_3$ ist gleich wieder zur Darst. von bleis. Kalk geeignet. In der Lsg. hat man rotes Blutlaugensalz neben kohlens. Kali. Letzteres wird zweckmäfsig durch Zusatz von Ferricyancalcium in Ferricyankalium verwandelt, so dafs man es nicht durch Eindampfen zu entfernen braucht. Ferricyancalcium wird aus dem entsprechenden Ferrosalze durch bleis. Kalk dargestellt. (Chem.-Ztg. **17**. 1712—13. 22/11. 93. Münster.) MUHLERT.

Georges Charpy, *Veränderung des Eisens durch eine dauernde Deformation in der Kälte.* Nach OSMOND kann das Eisen in zwei allotropischen Zuständen bestehen, die derselbe α- und β-Eisen nennt, und die sehr verschiedene mechanische Eigenschaften besitzen. Der Umwandlung von α-Eisen in β-Eisen hat man nach OSMOND gröfstenteils die Modifikation zuzuschreiben, die der Stahl bei der Härtung erfährt. Die Gründe, die OSMOND zur Annahme einer solchen Zustandsänderung im Eisen veranlafst haben, scheinen indes dem Vf. nicht ganz entscheidend zu sein. Viel stärker spricht für diesen Gedanken die Verlängerung, welche das Eisen durch einen konstanten Zug erleidet. Vf. stellt diese mechanischen Veränderungen des Eisens durch Kurven dar, aus deren Gestalt plötzliche Zustandsänderungen abgeleitet werden. (C. r. **117**. 850—53. [11/12. 93.*].) SACHSSE.

H. Lüdtke, *Über die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen.* OBERBECK hat (**92**. II. 152. 1056) gefunden, dafs das amorphe Silber eine geringere elektrische Leitfähigkeit besitzt als gewöhnliches, und machte darauf aufmerksam, dafs auch der Widerstand mancher *Silberspiegel* mit der Zeit abnehme, dafs also auch das Silber der Silberspiegel vielleicht eine allotrope Modifikation sei. Die Annahme von LEHMANN, dafs die Ausscheidung der Spiegel ein elektrolytischer Prozefs sei, der durch eine dünne Natronsilikatschicht, die alle Gläser überzieht, bedingt sei, ist nicht haltbar, weil sich der Silberspiegel nicht nur an der Wand, sondern auch an der freien Oberfläche der Fl. bildet und auch auf indifferenten Substanzen, wie Glimmer, Porzellan, Quarz, Kalkspat, Platin, Silber u. a. sich ausscheiden. Der Leitungswiderstand mehrerer Sorten von Silberspiegeln nimmt mit der Zeit erheblich ab; in einem Falle betrug der Widerstand des frisch bereiteten Spiegels 158 Ohm, und nach Verlauf von 39 Tagen nur 14,7 Ohm. Namentlich zeigten Spiegel, die nach den Methoden von BÖTTGER und von PETITJEAN dargestellt waren, eine erhebliche Abnahme des Widerstandes, während eine solche bei Spiegeln, die nach den Rezepten von LIEBIG und MARTIN bereitet waren, nicht konstatiert wurde. Wärme, Licht, Chemikalien u. Druck vermehren die Leitfähigkeit der Spiegel mit anfänglich grofsem Widerstande erheblich. Es sind aufser verdünnten Säuren auch Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide besonders wirksam, und mit der Leitfähigkeit näherte sich auch

die Farbe der Präparate immer mehr derjenigen des gewöhnlichen Silbers. Silbersalzlsgg. bewirken keine Umwandlung des allotropen Silbers.

Das allotrope Spiegelsilber und andere allotrope Silberpräparate rufen mit gewöhnlichem Silber in verdünnten Säuren u. den meisten Salzlsgg. eine elektromotorische Kraft hervor, die von 0,1 Volt nach 5 Min. auf 0,075 Volt herabgeht, wobei das allotrope Silber positiver Pol ist. Spiegel, die schon vorher durch irgend ein Mittel vollständig verändert waren, gaben bei der Bestimmung Werte, die von Null nur wenig verschieden waren. In Silbernitratlsgg. ist das allotrope Silber positiver Pol; die elektromotorische Kraft betrug 0,007—0,01 Volt. Es deuten also alle Eigenschaften des Spiegelsilbers darauf hin, dafs es in seiner ursprünglichen Modifikation dem festen kolloidalen Silber durchaus gleicht. Das durch Reduktion von Silbernitratlsg. mit Zink erhaltene *schwarze, schwammige Silber* geht durch Kontakt mit Säuren in eine graue Modifikation über, wobei der Leitungswiderstand erheblich abnimmt. (Wiedemann's Ann. **50**. 678—95. Greifswald.) Bodländer.

F. Canzoneri, *Molekulargewicht des Merkuronitrats.* Vf. hat nach der kryoskopischen Methode zwischen den beiden Formeln $Hg_2(NO_3)_2$ u. $HgNO_3$ zu entscheiden versucht. Die Verss. sprechen für die verdoppelte Formel $Hg_2(NO_3)_2$. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 432—37. 30/11. 93. Palermo.) Sachsse.

Berthelot, *Sublimation des roten und gelben Quecksilberjodids.* Das gelbe Jodid kann leicht in Berührung mit der geringsten Spur von Krystallen des roten Jodids wieder in rotes Jodid übergehen, ein Übergang, der mit einer Wärmeentwickelung von 3,0 Cal. für $HgJ_2 = 354$ g verbunden ist. Frankenheim glaubte, dafs beide Modifikationen auch im Zustande isomerer Dämpfe bestehen könnten. Erhitzt man nämlich beide Modifikationen auf einer Glasplatte, wobei man eine zweite Platte in sehr kleiner Entfernung darüber aufhängt u. die Temperatur so niedrig hält, dafs die roten Krystalle nicht umgewandelt werden, so kondensieren sich auf der oberen Platte sowohl rote als gelbe Krystalle. Der Vers. beweist indes die Existenz der beiden Isomeren im dampfförmigen Zustande keineswegs. Jedenfalls kondensiert sich das Jodid zunächst in der gelben Modifikation, die aber teilweise in die rote übergeht, weil sich die Projektion von feinen Stäubchen des roten Jodids von der unteren Platte her nicht vermeiden läfst. Hierdurch wird dem Vers. für den von Frankenheim gezogenen Schlufs jeder Wert geraubt, und es scheint in Dampfform nur eine Verb. zu bestehen, das gelbe Jodid. (C. r. **117**. 827—28. [11/12. 93.*].) Sachsse.

E. Péchard, *Über die komplexen Säuren, welche die Molybdänsäure mit der Titansäure und dem Zirkon bildet.* Ebenso wie kieselfluorwasserstoffsaures Ammonium auf Ammoniummolybdat reagiert, ebenso reagieren auch das Fluortitanat und Fluorzirkonat des Ammoniums auf Ammoniummolybdat. Mit fluortitansaurem Ammonium entsteht *titanmolybdänsaures Ammonium*, $2(NH_4)_2O.TiO_2.12MO_3 + 10H_2O$, gelbe Oktaeder, l. in W. und Säuren, unl. in Ammoniaksalzen, optisch aktiv. Mit Chlorkalium wird das Ammoniumsalz in das *titanmolybdänsaure Kalium*, $2K_2O.TiO_2.12MO_3 + 16H_2O$ übergeführt. *Titanmolybdänsäure*, $TiO_2.12MO_3 + 22H_2O$, goldgelbe Oktaeder aus A., wird gewonnen durch Ausäthern einer mit HCl versetzten Lsg. des Ammoniumsalzes. — Die *Zirkonmolybdate*, $2(NH_4)_2O.ZrO_2.12MO_3 + 10H_2O$ u. $2K_2O.ZrO_2.12MO_3 + 18H_2O$, werden ebenso wie die Titanmolybdate gewonnen und sind denselben sehr ähnlich. Vf. sieht ähnliche Kombinationen der Molybdänsäure mit der Zinnsäure u. der Borsäure voraus und arbeitet an deren Darstellung. (C. r. **117**. 788—90. 4/12. 93. Lab. de Chimie de l'École normale supérieure.) Fromm.

Organische Chemie.

Berthelot und **Matignon**, *Nitromethan und seine Homologen. Nitromethan*, CH_3NO_2. Die Verbrennungswärme nach der Gleichung:

$$CH_3NO_2 + {}^5/_2O = CO_2 + {}^3/_2H_2O \text{ flüssig} + N$$

beträgt bei konstantem Volum 170,25 Cal. u. bei konstantem Druck 169,8 Cal. Die spez. Wärme des Nitromethans zwischen 23 und 80° ist 0,471, die molekulare spez. Wärme demnach 28,75. Die Verdampfungswärme des Nitromethans ist 6,98 Cal. Aus diesen Zahlen leitet man ab, dafs die Verbrennung des Nitromethans bei 100° mit Bildung von flüssigem W. 176,3 Cal. bei konstantem Drucke entwickelt. Wenn die unbekannte spez. Wärme des Gases zwischen 99° u. 22° dieselbe ist wie die der Fl., so mufs man die Verbrennungswärme des Nitromethandampfes bei gewöhnlicher Temperatur um 6,98 vermehren, was 176,8 bei konstantem Druck ergiebt, ein Wert, der als hinreichend angenähert betrachtet werden mufs. Hieraus folgt:

$$C \text{ Diam.} + H_2 + N + O_2 = CH_3NO_2 \text{ flüssig} + 28{,}8 \text{ Cal., Gas} + 21{,}8 \text{ Cal.}$$
$$CH_4 \text{ Gas} + NHO_3 \text{ flüssig} = CH_3NO_2 \text{ flüssig} + H_2O \text{ flüssig} + 36{,}7 \text{ Cal.}$$

Die letzte Zahl ist mit der Bildungswärme des Nitrobenzols nicht direkt vergleichbar, da CH_4 gasförmig und das Derivat flüssig ist. Wirklich vergleichbar ist:

$$CH_4 \text{ Gas} + HNO_3 \text{ flüssig} = CH_3NO_2 \text{ Gas} + H_2O \text{ flüssig} + 29{,}7 \text{ Cal.}$$

Die Bildungswärme des Nitromethans mit Salpetersäure ist also etwas geringer als die der aromatischen Nitrokörper (ca. 36 Cal.), aber viel gröfser als die der Salpetersäureäther. Das Plus ist viel zu grofs, um durch Neutralisation mit verd. Kali kompensiert zu werden, folglich regeneriert dieses nicht die Salpetersäure.

Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$. Die Verbrennungswärme bei konstantem Volum ist 322,45 Cal., bei konst. Druck 322,3 Cal. Die molekulare spezifische Wärme zwischen 95° und 23° beträgt 33,8. Verdampfungswärme 6,9 Cal. Hieraus folgt die Verbrennungswärme des gasförmigen Nitroäthans bei seinem F. 112°, wenn das W. als flüssig angenommen wird, gleich 329,0 Cal. bei konstantem Druck. Die Verbrennungswärme des gasförmigen Nitroäthans bei gewöhnlicher Temperatur mufs auf 329,2 Cal. bei konst. Druck erhöht werden. Für die Bildungswärme des Nitroäthans aus den Elementen berechnen sich 31,8 Cal., für dieselbe aus dem KW-stoff u. der Salpetersäure (C_2H_6 Gas und $C_2H_5NO_2$ flüssig) hat man 43 Cal., oder, wenn man $C_2H_5NO_2$ ebenfalls gasförmig annimmt, 36,0 Cal.

Die Nitroderivate der KW-stoffe aus der Methanreihe werden also durch Salpetersäure mit einer Wärmeentwicklung gebildet, vergleichbar mit der bei der Bildung von Nitrobenzol und seinen Homologen. Die Höhe dieser Entwicklung erklärt die Stabilität dieser Verbb. u. den fundamentalen Unterschied zwischen ihren Rkk. und den Rkk. der Salpetersäureäther. (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 565—72. Dezember 1893.)

SACHSSE.

Ch. Astre, *Darstellung von blauem Kupferacetat.* Nach WÖHLER erhält man die blauen Krystalle leicht durch Krystallisation einer mit Essigsäure angesäuerten Lg. von Grünspan. Vf. hat gefunden, dafs dies nur unter besonderen Verhältnissen erfolgt. Macht man eine Lg. von Grünspan, die man stark mit Essigsäure ansäuert, so entstehen die blauen Krystalle nur, wenn das D. der Fl. bei 15° 1,150 ist. In Lgg. von etwas geringerem D. entsteht ein Gemisch von blauen und grünen Krystallen, und in Lgg. von 1,10 erhält man nur grüne Krystalle. Blaue Krystalle können auch entstehen, wenn man nassen Grünspan niederen Temperaturen aussetzt. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 542. 15/12. 93.) SACHSSE.

P. Eitner und **H. Wetz**, *Über einige stickstoffhaltige Derivate der höheren Fettsäuren.* Nach im wesentlichen bekannten Verf. wurden dargestellt die Chlorhydrate von *Laurimidoisobutyläther*, $C_{16}H_{34}NOCl$, F. 65—66°; *Myristimidoisobutyläther*, $C_{18}H_{38}NOCl$, F. 69—70°; *Palmitimidoisobutyläther*, F. 73°; *Stearimidoisobutyläther*, $C_{22}H_{46}NOCl$, F. 77—78°; *Sebacinimidoisobutyläther*, $C_{18}H_{38}N_2O_2Cl_2$, F. 135° unter Zers.; *Lauramidin*, $C_{12}H_{27}N_2Cl$; Blättchen aus W., F. 128—129°; *Myristamidin*, $C_{14}H_{31}N_2Cl$, F. 176—177°; *Palmitamidin*, $C_{16}H_{35}N_2Cl$, F. 217°; *Sebacinamidin*, F. 166—167°; ferner *Lauramidoxim*, $C_{12}H_{26}N_2O$, F. 92—92,5°; *Myristamidoxim*, $C_{14}H_{30}N_2O$, F. 97°; *Palmitamidoxim*, $C_{16}H_{34}N_2O$, F. 101,5—102°; *Stearamidoxim*, $C_{18}H_{38}N_2O$, F. 106—106,5°.

Behandelt man Amidoxime mit schwefliger Säure, so entstehen *amidoximschweflige Säuren*, $R.C\lessdot^{NH_2}_{NO.SO_2H}$, die sehr zersetzlich sind,

Aus Nitrilen u. HBr erhielten Vff. *Dinitrilbromhydrate*. *Dilauronitrilbromhydrat*, $(C_{12}H_{23}N)_2HBr$, F. 75,5—76°; *Dimyristonitrilbromhydrat*, $(C_{14}H_{27}N)_2.HBr$, F. 79,5 bis 80,5°; *Dipalmitonitrilbromhydrat*, $(C_{16}H_{31}N)_2HBr$, F. 84—85°; *Distearonitrilbromhydrat*, $(C_{18}H_{35}N)_2HBr$, F. 88,5—89,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2840—47. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

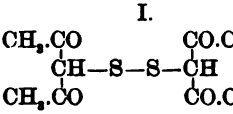
Augusto Pizzi, *Chemische Untersuchung des Butterfettes.* Durch sehr langsame Abkühlung hat Vf. die Butter in flüssige und feste Glyceride geschieden und beschreibt das chemisch-physikalische Verhalten beider Fraktionen. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 101—18. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Francesco Magnani, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetylaceton.* Hierbei entsteht eine Substanz in gelblichen Krystallen, die bei 89—90° schm., deren Zus. durch die Formel $C_{10}H_{14}O_4S_2$ ausgedrückt wird. Die Rk. zwischen dem Chlorschwefel und Acetylaceton läfst sich daher durch die Gleichung:

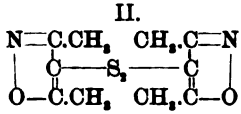
$$2(C_5H_8O_2) + S_2Cl_2 = C_{10}H_{14}O_4S_2 + 2HCl$$

ausdrücken, und die neue Verb. kann als *Dithiodiacetylaceton* (I.) betrachtet werden. Durch Einw. von Hydroxylamin erhält man weifse Krystallnadeln, F. 77—78°, deren Analyse auf die Formel eines *Diisoxazols* (II.), $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2$, führte. Mit Phenylhydrazin erhält man das *Dipyrazol* (III.), $C_{22}H_{22}N_4S_2$, F. 78—79°. Neben dem Dithiodiacetylaceton entstehen bei Einw. von Chlorschwefel auf Acetylaceton noch geringe Mengen einer Schwefelverbindung $C_{10}H_{14}O_4S_3$, über die Vf. später genauer berichten wird:

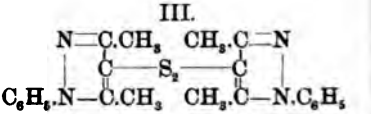
I.



II.



III.



(Gaz. chim ital. **23**. II. 415—19. 30/11. 93. Bologna.) SACHSSE.

L. Claisen, *Über die Oxymethylenderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.* Diese Verbb. können mit Ameisenäther und Na, bezw. $NaOC_2H_5$ nicht erhalten werden. Da Vf. schon früher vermutete, dafs diese Rk. zunächst unter Bildung einen Derivates der Orthoameisensäure verläuft:

$$.OC.CH\lessdot^{H}_{H} + \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\gtrdot CH.ONa = .COCH : CH.ONa + 2C_2H_5OH,$$

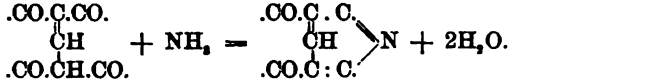
hat er auf Acetessigester etc. Orthoameisensäure und als Kondensationsmittel Acetanhydrid einwirken lassen.

So wurden erhalten: *Äthoxymethylenacetessigester*, $(C_6H_8O_3) : CH.OC_2H_5$, D_{15}. 1,0736, K. 265—266°, K_{15}. 149—150°; *Oxymethylenacetessigester*, $(C_6H_8O_3) : CH.OH$, D_{15}. 1,141, K. 199—200°, K_{21}. 95°; *Äthoxymethylenacetylaceton*, $C_5H_6O : CH.OC_2H_5$, K. 256—258°,

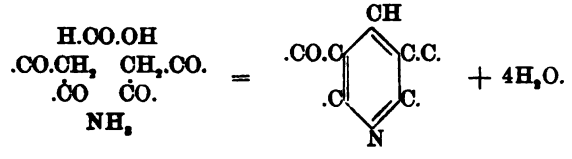
K_{10}. 141°; *Oxymethylenacetylaceton*, $C_5H_8O_2$: CH.OH, F. 47°, K. 190—200°; K_{20}. 100°, *Äthoxymethylenmalonsäureäther*, $(COOC_2H_5)_2$: C : CH.OC_2H_5, D_{15}. 1,0855°, K. 280°, wird nicht wie die anderen Äthoxyverbb. durch W. zerlegt.

Läßt man den Acetessigester mit Orthoameisenester und Acetylchlorid in der Kälte stehen, so erwärmt sich die Mischung allmählich stark, man erhält neben Essigester und Ameisenester den bekannten *Äthoxycrotonsäureester*, $CH_3.C(OC_2H_5)$: CH. $COOC_2H_5$. Aus der daraus erhaltenen Äthoxycrotonsäure wurde durch Dest. mit CaO die Verb. $CH_3.C(OC_2H_5)$: CH_2 gewonnen. Wie bei Acetessigester verläuft diese Rk. bei Benzoylessigester.

Außer den oben genannten Verbb. erhält man aus Orthoameisenester mit Acetessigester etc. noch Methenylverbb., wo 2 Mol. Acetessigester etc. mit einem Molekül Orthoameisensäureester reagieren. Es verläuft also die Rk. wie mit Aldehyd, wo z. B. mit Malonester und Acetaldehyd entweder Äthylidenmono- oder Äthylidendimalonsäureester sich bildet: $(COOC_2H_5)_2$: C : CH.CH_3 u. $CH_3.CH$: $[CH : (COOC_2H_5)_2]_2$. Man erhält diese Verbb. am besten durch Einwirkung der primären Produkte auf die alkoholische Lsg. der Alkalisalze des Acetessigesters etc. bei gewöhnlicher Temperatur. So erhält man *Methenyldiacetessigester*, $(C_6H_8O_3).CH.(C_6H_9O_3)$, F. 96°; *Methenyldiacetylaceton*, $C_5H_8O_2$: $CH.C_5H_7O_2$, F. 115°. Diese Verbindungen geben mit NH_3 Pyridinabkömmlinge, *Dimethylpyridindicarbonsäureester* u. *α-α'-Diacetyllutidin*, z. B.:



Für diese *Synthese von Pyridinverbb.* ist zuweilen die Darst. der Methenylverbb. gar nicht erforderlich, man erhält z. B. den Dimethylpyridindicarbonsäureester auch aus Äthoxymethylenacetessigester und Paramidoessigester. Ihren allgemeinsten Ausdruck findet die Rk. im Schema:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2729—35. 27/11. [8/11.] 93. Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

S. Ruhemann u. **F. E. Allhusen**, *Die Bildung von Pyrrolderivaten aus Akonitsäure.* Der bei Behandlung von Akonitsäureäthylester mit Brom im Sonnenlicht entstehende *Dibromcarballylsäureester* reagiert mit Anilin unter Bildung des bei 87 bis 90° schm. *Anhydroanilakonitsäureäthylesters* und eines Öles, welches bei Erwärmung auf 250—260° sich umlagert u. den bei 81° schm. *Phenylpyrrolondicarbonsäureäthylester* bildet. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 275—76. 8/12. 93.) BODLÄNDER.

Külz u. **Vogel**, *Isomaltose.* Durch Einw. von Parotidenspeichel wie gemischtem Speichel des Menschen, von frischem Pankreassaft des Hundes und von Pankreasinfus des Hundes auf Amylum und Glykogen ist es den Vff. gelungen, Isomaltose zu gewinnen. Die Isomaltose wurde als Osazon dargestellt, dessen Krystallform, F. und Löslichkeit den Angaben FISCHER's und LINTNER's entsprechen, und dessen Analyse die erwarteten Resultate ergab. Vff. stellen bald ausführlichere Mitteilung in Aussicht. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 817. 9/12. 93.) SACHSSE.

William A. Tilden und **Martin O. Forster**, *Die Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen.* Beim Erwärmen von

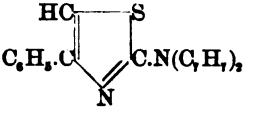
Pikrinsäure mit Pinen entsteht eine Verb., welche die Elemente der Pikrinsäure und eines Terpens enthält, aber von den Pikraten anderer KW-stoffe sich dadurch unterscheidet, daſs sie ein besonderes Kaliumsalz bildet, daſs sie unter der Einw. von alkoh. NH_3 ein Pikramid und Borneol liefert, und daſs sie Borneol und keinen KW-stoff auch bei der Einw. von wss. Alkalien abspaltet. — Aus Verss. über das Verhalten anderer KW-stoffe gegen Nitroverbb. ergiebt sich, daſs, damit eine Verb. zu stande kommt, mindestens zwei Nitrogruppen in dem Nitrokörper vorhanden sein müssen. Wahrscheinlich bewirkt meist der Sauerstoff der Nitrogruppen die Verb. zwischen KW-stoff und Nitrokörper, während bei dem Pinenderivat auch der Hydroxylsauerstoff hierbei beteiligt ist. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 275. 8/12. 93.) BODLÄNDER.

Alfred Einhorn und **Richard Willstätter**, *Über die Hexahydrosalicylsäure. Vorläufige Mitteilung.* Durch Behandlung von Salicylsäure in amylalkoholischer Lsg. mit Natrium wurde neben anderen noch nicht näher untersuchten Produkten eine prächtig krystallisierende Säure vom F. 105°, die *Hexahydrosalicylsäure*, $C_7H_{12}O_3$, dargestellt. Die Säure ist in W. leichter l. als Salicylsäure u. krystallisiert daraus in farb- und geruchlosen Nadeln oder Tafeln, destilliert unzersetzt, hat in Dampfform den Geruch der höheren Fettsäuren, reduziert Permanganat erst nach längerem Stehen und giebt ebensowenig, wie ihr Methyläther, mit Eisenchlorid eine Farbenreaktion. Der durch Einw. von H_2SO_4 auf die methylalkoholische Lsg. der Säure dargestellte Methylester ist eine farblose Fl. von angenehmem Fruchtäthergeruch. Hexahydrosalicylsäure wurde auch durch die Einw. von Natrium auf die amylalkoh. Lsg. von Anthranilsäure unter Abspaltung von NH_3 erhalten. In ähnlicher Weise wurden aus m-Oxybenzoësäure, p-Amidobenzoësäure, Dimethyl-p-amidobenzoësäure, β-Naphtolcarbonsäure und Thymotinsäure Reduktionsprodd. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2913—14. 11/12. 93. München. Lab. d. Akademie.) BODLÄNDER.

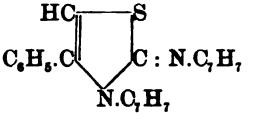
G. Marchesini, *Einwirkung von Halogenketonen auf Thioharnstoff u. Ammoniumthiocarbamat. Einwirkung von a-Dibenzylthioharnstoff auf Bromacetophenon.* Bei dem Erwärmen beider Substanzen in äquimolekularen Mengen mit A. erhält man weiſse Krystallnadeln, die bei 106° schm. Die Zus. dieser Substanz entspricht der eines Phenyldibenzylamidothiazols, das nach den Anschauungen von TRAUMANN (**89**. I. 72) *α-Phenyl-μs-dibenzylamidothiazol* sein und folglich die Formel I. haben muſs. *Einwirkung von s-Dibenzylthioharnstoff auf Bromacetophenon.* Man erhält dabei ein bei 173° schm. Bromhydrat, $C_{23}H_{21}N_2SBr$, das durch Kali in die Verb. $C_{23}H_{20}N_2S$, F. 66—67°, übergeht. Dieselbe ist isomer mit der oben genannten und muſs nach TRAUMANN als *α-Phenyl-n-benzyl-μs-benzylimidothiazolin* (II.) angesehen werden. In ähnlicher Weise, wie der Thioharnstoff, reagieren die Rhodanmetalle mit den Halogenketonen. Es entsteht zuerst ein Rhodanketon, das durch Aufnahme von W. das Carbaminthioketon giebt, das endlich durch Verlust von 1 Mol. H_2O das Oxythiazol liefert.

Einwirkung von Ammoniumthiocarbamat auf Chloraceton. Man erhält dabei das schon von ARAPIDES (**89**. I. 72) und von TCHERNIAC (**93**. I. 297) dargestellte *α-Methyl-μs-oxythiazol* (III):

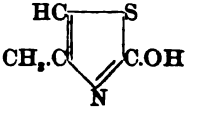
I.



II



III.

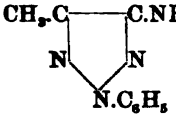


(Gaz. chim. ital. **23**. II. 437—43. 30/11. 93. Padua.) SACHSSE.

Eug. Bamberger und **P. de Gruyter**, *Weiteres über Formazylmethylketon. Formazylmethylketon* wird durch Schwefelammon zerlegt (**93.** I. 307) in Anilin und eine Base $C_9H_{11}N_3O$. Die Spalt. ist als normale Azospalt. erkannt:

$$CH_3.CO.C.N:N.C_6H_5 + 4H = CH_3.CO.C.NH_2 + NH_2.C_6H_5.$$
$$\dot{N}_2H.C_6H_5 \qquad\qquad \dot{N}_2H.C_6H_5$$

Die neue Base ist *Acetylamidrazon*. Mit grofsem Überschufs von Phenylhydrazin erhält man daraus ein Osazon, $CH_3.C(:N_2HC_6H_5).C(:N_2HC_6H_5).NH_2$, Nädelchen, F. 224°, und daraus durch Eg. bei 180° das *Phenylamidomethylosotriazol*:



Nadeln, F. 73°, das durch Oxydation Bladin's Phenylmethyltriazolcarbonsäure liefert (**93.** I. 646). Verd. H_2SO_4 erzeugt aus 2 Mol. Acetylamidrazon je 1 Molekül Osazon und Brenztraubensäureamid, das natürlich weiter zerfällt. Aufserdem wurde dargestellt: *Harnstoff des Acetylamidrazons*, $CH_3.CO.C(:N_2HC_6H_5).NH.CO.NH_2$, Prismen oder Tafeln, F. 183°; *acetyliertes Acetylamidoazon*, $CH_3.CO.C[NH(C_2H_3O)]:N_2HC_6H_5$, Nadeln, F. 143°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2783—86. 11/12. [20/11.] 93. München. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

Eug. Bamberger und **H. Witter**, *Über Formazylphenylketon.* Bringt man Benzoylaceton bei Ggw. von viel Alkali mit Diazobenzol zusammen, so entsteht zwar auch *Phenylazobenzoylaceton*, aber als Hauptprodukt *Formazyl-phenylketon*:

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.C(:N_2HC_6H_5).CO.CH_3 \longrightarrow$$
$$C_6H_5.CO.C(:N_2HC_6H_5).N_2C_6H_5.$$

Ähnlich entsteht aus Benzoylessigsäure Phenylglyoxalaldehydrazon und Formazylketon. *Formazylphenylketon*, $C_6H_5.CO.C(:N_2HC_6H_5).N_2C_6H_5$, rubinrote Nadeln, F. 141—142°; *Acetylverb.*, F. 154°; *α-Phentriazylphenylketon*, goldgelbe Nadeln, F. 114°; *Benzoylamidrazon*, goldgelbe Blättchen, F. 152°; *Acetylbenzoylamidrazon*, schwefelgelbe Nadeln, F. 143—156°; *Phenylmethylbenzoyltriazol*, Nadeln, F. 55,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2786—90. 11/12. [21/11.] 93. München. Lab. der Akad. der Wissenschaft.) Wagner.

F. Krafft und **W. Vorster**, *Über Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid.* Schwefel wirkt auf gleiche Mol. Sulfobenzid, $SO_2(C_6H_5)_2$, in der Nähe des K. unter Entwickelung von SO_2 und Bildung von *Phenylsulfid* und etwas Phenyldisulfid. Letzteres entsteht, wie besonders festgestellt wurde, durch Einw. überschüssigen Schwefels auf das Sulfid. *Phenylsulfid* hat $K_{16/5}$. 157—158°, D_0. 1,1300, $D_{15/2}$. 1,1175. Entsprechend entsteht *β-β*-Dinaphtylsulfid. Erhitzt man Diphenylsulfon mit Selen, so entsteht Diphenylselenid, $(C_6H_5)_2S$, K. 301—302°, $K_{15/5}$. 167°, D_0. 1,3712, $D_{15/2}$. 1,3561, es erfolgt also Reduktion und Verdrängung von Schwefel durch Selen. Mit Br vereinigt sich das Selenid zum Additionsprodukt $(C_6H_5)_2SeBr_2$, mkr. Prismen aus A. oder CS_2, F. 140° unter Zers. Wahrscheinlich erfolgt die Reduktion des Sulfobenzids durch S oder Se unter vorgängiger Bildung eines Additionsproduktes, aus dem sich dann SO_2 abspaltet:

$$(C_6H_5)_2SO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SO_2S \longrightarrow (C_6H_5)_2S$$
$$\searrow$$
$$C_6H_5\ SO_2Se \longrightarrow (C_6H_5)_2Se.$$

Erhitzt man Sulfobenzid in Xylollsg. mit allmählich eingetragenem Na, so erfolgt Rk. im wesentlichen nach:

$$2(C_6H_5)_2SO_2 + 2Na = 2C_6H_5.SO_2Na + C_6H_5.C_6H_5,$$

es entsteht also *benzolsulfinsaures Salz* und *Diphenyl*. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 2813—22. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

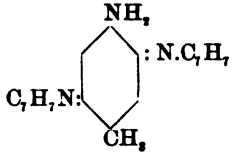
F. Krafft und **A. Roos**, *Über Sulfosäureester II.* Nach **92**. II. 357 gehen Sulfochloride durch Alkohole in der Kälte in Sulfosäureester über. In der Wärme entstehen nur Sulfosäuren. Festgestellt wurde dies bei β-Naphtalinsulfochlorid mit Methyl- und Äthylalkohol, bei Benzol- und 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid mit Äthylalkohol. Die Erscheinung beruht darauf, dafs neben der Rk. zwischen Chlorid und A., eine zwischen Ester und A. verläuft, so zwar, dafs der Ester unter Bildung von Ä. verseift wird. Von den Geschwindigkeiten beider Rkk. hängt es natürlich ab, ob man unter gegebenen Bedingungen aus Chlorid u. A. überhaupt Ester erhält, bezw. ob in lohnender Ausbeute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2823—29. 11/12. [22/11.] 93. Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

F. Krafft, *Über ein Verfahren zur Darstellung des Äthyläthers und seiner Homologen vermittels aromatischer Sulfosäuren.* (S. vorst. Ref.) Da die Einw. von A. auf Sulfosäuren der aromatischen Reihe ganz so wie bei Äthylschwefelsäure verläuft, scheint es vorteilhaft, zur Ätherbereitung erstere, besonders Benzolschwefelsäure zu verwenden. Denn diese erlaubt weit mehr eine kontinuierliche Darst., da sie nicht wie Schwefelsäure reduziert wird und man aufserdem ein SO_2-freies Produkt erhält. Besonders gute Erfolge erreicht man bei der Darst. höherer Glieder der Ätherreihe, die mit H_2SO_4 teils gar nicht, teils in schlechter Ausbeute erhalten werden. So Methylpropyläther, Propyläther u. Isobutyläther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2829—33. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

Arthur G. Green, *Über die Konstitution von Barsilowsky's Base.* Diese Base entsteht bekanntlich durch Oxydation einer wss. Lsg. von p-Toluidin mit $KMnO_4$ oder K_3FeCy_6, fest stand die Formel $(C_7H_7N)_x$, die Verb. wurde entweder als Tri-p-toluylentriamin oder als Amidoazoverb. $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_7H_7$ betrachtet. Beim K. mit wss. HCl oder mit kalter, alkohol. HCl tritt quantitativ Spaltung nach:

$$C_{21}H_{21}N_3 + H_2O = C_{14}H_{14}N_2O + C_7H_7NH_2$$

ein, die Verb. $C_{14}H_{14}N_2O$ spaltet bei weiterem K. mit HCl noch ein Mol. $C_7H_7NH_2$ ab, die ursprüngliche Base enthält also zwei Tolylimidgruppen. Kaltes $SnCl_2$ führt der Base zwei Atome H zu, es entsteht eine Leukobase $C_{21}H_{23}N_3$, Chlf. und alkohol. KHO giebt mit dieser Carbylamin, Ameisen- oder Essigsäure geben Anhydrobasen, o-Diketone Azoniumbasen. Demnach erscheint die Leukobase als Di-p-tolyltriamidotoluol, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NHC_7H_7)_2$. Möglich sind die Formeln 1 : 4 : 3 : 5; 1 : 4 : 3 : 6; 1 : 4 : 2 : 3, wahrscheinlich ist 1 : 4 : 3 : 6, besonders weil nach den anderen Formeln ein m-Diamin mit freier p-Stelle vorläge, eine Einw. von Diazoverbb. wie bei diesen aber nicht statt hat. Ferner wurde festgestellt, dafs die Leukobase mit dem aus Hydrotoluchinon durch p-Toluidin u. $ZnCl_2$ erhaltenen Di-p-tolyl-p-tolylendiamin und dessen Oxydationsprodukt mit BARSILOWSKY's Base die gröfste Ähnlichkeit besitzt. Die hieraus gezogene Folgerung, dafs die BARSILOWSKY'sche Base Amidotoluchinon-d-p-tolylimid:



ist, wurde durch die Synthese mittels Oxydation eines Gemisches von o-Amido-m-p-ditolylamin und p-Toluidin in essigsaurer Lsg. bewiesen, das niedere Homologe wurde aus o-Amido-m-p-ditolylamin und Anilin erhalten, $C_{20}H_{19}N_3$, dunkelrote Platten, F. 204°; *Di-p-tolyltriamidotoluol*, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NHC_7H_7)_2$, F. 165—166°; *Methenyl-di-p-tolyltriamidotoluol*, $C_{22}H_{21}N_3$, F. 119—120° oder 65—70°, die Verb. ist dimorph; *Äthenyldi-p-tolyltriamidotoluol*, $C_{23}H_{23}N_3$, Prismen aus PAe.; F. 162—163°; *Di-p-tolyltolylendiamin*, $C_{21}H_{22}N_2$, F. 112

bis 113°; *Toluchinon-di-p-tolylimid*, $C_{21}H_{20}N_2$, orangerote Nadeln, F. 145—146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2772—82. 11/12. [15/11.] 93. London. Atlas Works.) WAGNER.

L. Gattermann u. **K. Koppert**, *Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper*. II. Reduziert man p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lsg. elektrolytisch (**93**. II. 434), so entsteht ein als Nitroamidobenzyltoluol betrachteter Körper. Dieser sollte entstehen aus Nitrotoluol und p-Amidobenzylalkohol, dieser aber durch Umlagerung von zunächst gebildetem Tolylhydroxylamin. Es ist den Vff. gelungen, p-Nitrotoluol mit p-Nitrobenzylalkohol und p-Amidobenzylalkohol zu kondensieren, es entstehen die Verbb. *Dinitrobenzyltoluol*, $NO_2.C_7H_6.CH_2.C_6H_4.NO_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 137—138°, u. *Nitroamidobenzyltoluol*, dies ist identisch mit dem Reduktionsprod. des p-Nitrotoluols.

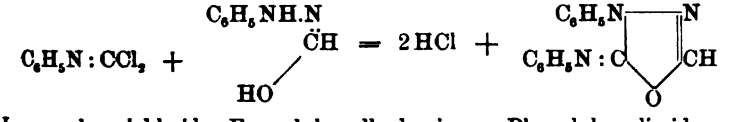
Demnach können sich aromatische Hydroxylaminderivate umlagern, 1. in p-Amidophenole, 2. in o-Amidophenole, 3. in Derivate des p-Amidobenzylalkohols. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2810—12. 11/12. [29/11.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eugen König, *Über einige Oxy- und Thiobiazolonderivate*. (Vgl. M. FREUND. **92**. I. 295.) Zur Ausfüllung von Lücken wurden dargestellt *n-o-Tolylphenyloxybiazolon*, F. 120°; *n-o-Tolylphenyl-ψ-thiobiazolon*, F. 96°; *n-o-Tolylamidooxybiazolon*, F. 131°, und *n-o-Tolylamidothiobiazolon*, F. 278—279°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2876. 11/12. [30/11.] 93.) FROMM.

Martin Freund und **S. Wischewianaky**, *Über einige Derivate des Triazols*. Aus Hydrazinsulfat und Rhodanammonium entsteht *Hydrazindicarbonthioamid*, $H_2N.CS.NH.NH.CS.NH_2$, wl. in W. und A., F. 208°. Beim Behandeln dieses Körpers mit Phosgen entsteht ein neuer, in allen Mitteln unl. chlorfreier Körper, der bei 290° noch nicht schmilzt. Wird statt des Rhodanammoniums Soda und Allylsenföl angewendet, so entsteht *Hydrazindicarbonthioallylamid*, $H_5C_3NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_3H_5$, l. in A., W., Eg., Aceton in der Wärme, wl. in Bzl. und Toluol. Beim Behandeln des Allylderivates mit Phosgen, auch beim Erhitzen desselben mit konz. HCl, wird aus demselben H_2S abgespalten unter Bildung einer neuen Base, F. 147°, deren Chlorhydrat mit $3H_2O$ krystallisiert und bei 49° schm. Die neue Base liefert eine Mononitrosoverb., F. 105°, und mit Jodmethyl das Jodhydrat einer monomethylierten Base vom F. 167°. Aus diesem Verhalten schliefsen Vff., dafs die Base F. 147° ein *Triazolderivat* mit nur einer Imid-, resp. Sulfhydrylgruppe sei, und geben derselben die Formel:

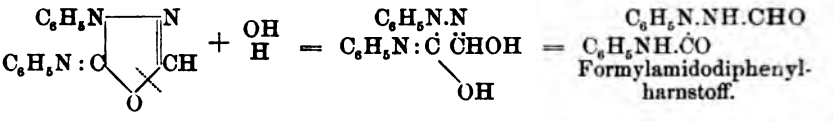
Aus Phenylsenföl, Hydrazinsulfat und Soda entsteht *Hydrazindicarbonthiophenylamid*, F. 187°, welchem Phosgen H_2S entzieht, unter Bildung einer neuen Base, F. 239—240°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2877—81. 11/12. [27/11.*] 93.) FROMM.

Martin Freund und **Eugen König**, *Über die Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins*. Isocyanphenylchlorid bildet mit Säure- oder Harnstoffderivaten des Phenylhydrazins, wenn solche trocken angewendet werden, *Oxybiazoline*:



Isocyanphenylchlorid Formylphenylhydrazin n-Phenylphenylimidooxybiazolin.

Wendet man die Phenylhydrazinderivate in feuchtem Zustande an, oder spaltet man die Biazoline durch Kochen mit starker HCl, so entstehen Harnstoffderivate:



Mit Hilfe von Isocyanphenylchlorid einerseits und Formyl-, Acetyl-, Benzoylphenylhydrazin, bezw. Diphenylsulfosemicarbamid andererseits wurden so die folgenden Körper dargestellt. *n-Phenylphenylimidoxybiazolin*, F. 99°, l. in A., Ä., Chlf., wl. in Lg., unl. in W., sein Chlorhydrat schm. bei 185—186°. *Formylamidodiphenylharnstoff*, F. 164°, Blättchen aus A. *n-Phenylmethylphenylimidooxybiazolin*, F. 75°, l. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., unl. in W., sein Chloroplatinat schm. bei 92°. *Acetylamidodiphenylharnstoff*, F. 181°. *n-Phenylphenylphenylimidobiazolin*, F. 106°, l. in Chlf., Ä., Bzl. u. A., wl. in Lg., unl. in W. *n-Phenylphenylamidophenylimidothiobiazolin*, F. 154°, l. in Ä., Bzl., Eg., Chlf. und A., wenig l. in Lg., unl. in W., sein Chlorhydrat entwickelt bei 140° HCl und schm. dann bei 215°, dasselbe giebt eine Nitrosoverb., die sich bei 110° zers. Mit Diphenylsulfocarbazon bildet Isocyanphenylchlorid *Benzolazo-n-phenylphenylimidothiobiazolin*, F. 180—181°, dessen Hydrazoverb. bei 150° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2869—74. 11/12. [27/11.*] 93.) FROMM.

Martin Freund und **Eugen König**, *Über das β-Phenylpropylamin.* 30 g Methylbenzylcyanid gelöst in der zwölffachen Menge absol. A. läſst man auf zerschnittenes Natrium flieſsen. Das Prod. wird mit Dampf destilliert, das Dest. wird in verd. HCl aufgefangen. Beim Konzentrieren der HCl-Lsg. entweicht Äthylbenzol. Die konz. Lsg. wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, mit Stangenalkali entwässert, sd. bei 210° u. ist *Phenylpropylamin*, dessen Chloroplatinat sich bei 140° zers., ohne zu schm., dessen Chloroaurat bei 124°, dessen Pikrat bei 182° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2874—75. 11/12. [30/11.] 93.) FROMM.

Percy Kay, *Zur Darstellung diacidylierter Anilide.* Diacidylierte Anilide können — entgegen einer zuweilen auftretenden Angabe — auch durch Einw. von Säurechloriden auf Anilin dargestellt werden, falls nur eine bestimmte nicht zu niedrige Temperatur dabei eingehalten wird. Auf diese Weise wurden dargestellt bei 170—210° Diacetanilid, Dipropionanilid, p-Diacettoluid, Dibenzanilid (vergl. KAY, Seite 149) und *o-Diacettoluid*, K_{11}. 144—145°, K_{100}. 200,5—201°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2853—56. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. Lab. Prof. F. KRAFFT.) FROMM.

P. Eitner, *Über die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile II.* Während Benzonitril sich mit SO_3 bald krystallinisch vereinigt (**92**. II. 529), entsteht aus Acetonitril zunächst ein später erstarrendes Öl, $(CH_3.CN)_3.2SO_3$, das sehr hygroskopisch ist u. aus der konz. wss. Lsg. durch A. u. Ä. als $(CH_3.CN)_3.2SO_3 + H_2O$ gefällt wird. Rauchende Schwefelsäure erzeugt aus Acetonitril die *Acetylsulfoacetamidinsäure*, $\begin{matrix} CH_3.C\langle N.SO_3H \\ CH_3.C\langle NH \\ \quad\quad\quad O \end{matrix}$, die durch Wasser in Diacetamid und Sulfaminsäure gespalten wird.

G. Baldracco. Analog erhalten wurde *p-Toluylsulfo-p-tolenylamidinsäureanhydrid* und daraus *Imido-di-p-toluylamid* und *Di-p-toluylamid.* Weiter wurde dargestellt *Sulfo-p-tolenylamidinsäure*, $CH_3.C_6H_4.C(NH_2) : N.SO_3H$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2833—39. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. KRAFFT's Labor.) WAGNER.

Samuel C. Hooker, *Die Konstitution des Lapachols und seiner Derivate.* II. (Vgl. **93**. I. 572. 573. 699.) *Die Azine der Lapacholgruppe.* Der Vf. giebt einen Bericht über die aus o-Tolylendiamin dargestellten Azine der Lapacholgruppe und bespricht die Beziehungen zwischen *Lapachol* und α- und β-*Lapachon* und die in der Chinongruppe beim Übergang des einen in den anderen erfolgenden Umwandlungen. Die Konstitution mehrerer dieser Verbb. und deren Beziehung zur Farbe wird behandelt. Die beschriebenen Verbb. sind Methyllapazin, Methylbromlapazin Methyllapeurhodon, Methylhydroxylapeurhodon, Methyl-α-naphteurhodol und Methylchlornaphteurhodon. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 276. 8/12. 93.)
BODLÄNDER.

G. Pulvermacher, *Über einige Abkömmlinge des Thiosemicarbaxids.* (Vorl. Mitt.) Senföle bilden mit Hydrazinhydrat monalkylierte *Thiosemicarbaxide* der Formel $NHR.CS.NH.NH_2$, für die Nomenklatur gilt das Schema $\overset{(3)}{CS}<\overset{(4)}{NH_2}\underset{(2)}{NH}.\underset{(1)}{NH_2}$, die Verbindungen sind also 4. Alkylthiosemicarbazide. Sie sind sehr krystallisationsfähig und geben mit je 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. W. Kondensationsprodd. Ameisensäure bildet in der Methyl- und Allylreihe Formylverbb., in der Phenylreihe treten aber 2 Mol. W. aus, und man erhält die Verb. $C_8H_7N_3S$. Analog bildet Benzoylchlorid mit Phenylthiosemicarbazid nicht die Benzoylverb., sondern die um 1 Mol. ärmere $C_{14}H_{11}N_3S$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2812—13. 11/12. [27/11.] 93. Berlin. I. Univ.-Lab.)
WAGNER.

Ed. Bourgeois und **J. Dambmann**, *Über den festen Zustand einiger Aldoxime.* Vff. haben einige bisher nur in flüssigem Zustand erhaltene Aldoxime durch Abkühlen und Dest. unter stark vermindertem Drucke in fester Form erhalten. Auf diese Weise wird das α-*Benzaldoxim* fest, F. 35°, K_{14}. 117,5°, erhalten. Durch Erhitzen mit HCl geht die α-Modifikation vom F. 35° in die β-Modifikation, F. 125°, über. Durch Erhitzen der β-Modifikation unter vermindertem Drucke kann wieder die α-Modifikation, F. 35°, erhalten werden. Das *Isovaleraldoxim*, K. 164—165°, K_{14}. 67,5—68°, erstarrt in einer Kältemischung teilweise, die rasch abgesaugten Krystalle schm. bei 48,5°, vielleicht noch etwas höher. *Önanthaldoxim*, K_{14}. 100,5°, erstarrt u. schm. bei 55,5°. Sehr geringe Beimengungen scheinen den F. der Aldoxime stark zu erniedrigen und das Erstarren zu erschweren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2856—61. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. Lab. Prof. F. KRAFFT.)
FROMM.

Percy Kay, *Über die Einwirkung von Säuren u. Säureanhydriden auf Senföle.* (Vgl. KRAFFT und KARSTENS **92**. I. 529.) Die Einw. von Säuren verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5.COOH + SCN.C_2H_5 = C_6H_5.CO.NH.C_2H_5 + COS.$$

Neben Kohlenoxysulfid entstehen bei dieser Rk. substituierte Säureamide, resp. Imide. Aus Allylsenföl und Benzoësäure entsteht bei 120—125° *Allylbenzamid*, farbloses Öl, K_{14}. 173—174°, dessen Dibromid bei 135° schm. Das Allylbenzamid wird von konz. KOH gespalten, von konz. H_2SO_4 bei 90° oder von HCl in Bzl.-Lsg. bei 130° umgelagert in β-*Methyl-μ-phenyloxazolin*, $\overset{H_2C.CH.O}{\dot{C}H_2.N}>C.C_6H_5$, K_{14}. 124°, K. 243 bis 244°. Bei der Umlagerung mit HCl entsteht nebenbei β-Chlorpropylbenzamid, F. 72—73°, K_{14}. 172—175° (vergleiche GABRIEL und HEYMANN). Aus Allylsenföl und Zimtsäure entsteht das *Allylcinnamid*, K_{14}. 223—224°, F. 90—90,5°. Aus Allylsenföl und Phtalsäure oder deren Anhydrid entsteht das bereits bekannte *Allylphtalimid*, F. 70—71°, K_{16}. 178—180°, K. 295°. Aus Allylsenföl und Bernsteinsäureanhydrid entsteht *Allylsuccinimid*, K_{14}. 130—131°. — Die Einw. von Säure-

anhydriden führt leicht zu den bisher kaum zugänglichen diacidylierten Aminen nach der Gleichung:

$$C_6H_5N.CS + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.N(C_2H_3O)_2 + CSO.$$

Aus Allylsenföl und Essigsäureanhydrid entsteht bei 180—200° *Diacetylallylamin*, K_{14}. 88—90°. Aus Phenylsenföl und Essigsäureanhydrid erhält man *Diacetanilid*, K_{13}. 145—146°, F. 37—37,5°; aus Phenylsenföl und Propionsäureanhydrid *Dipropionanilid*, K_{17}. 165—166°, F. 44°. Aus *p-Tolylsenföl*, K. 245—246°, F. 25°, und Essigsäureanhydrid entsteht *Diacet-p-toluid*, K_{15}. 160—161°; aus Phenylsenföl u. Benzoësäureanhydrid *Dibenzanilid*, F. 160—161°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2848—52. 11/12. [26/11.] 93. Heidelberg. Lab. Prof. F. KRAFFT.) FROMM.

St. v. Kostanecki und **C. Weber**, *Über einige Oxy-β-phenylcumarine.* Läfst man auf ein Gemisch von Pyrogallol und Benzoylessigester H_2SO_4 einwirken, so entsteht *β-Phenyldaphnetin*, $C_{15}H_{10}O_4$, welches aus verd. A. mit einem Mol. W. in gelblichen Nadeln vom F. 190—192° krystallisiert, in h. W. mit gelber Farbe zl., in Alkalien mit roter Farbe l., in A. ll. ist; ammoniakalische Silberlsg. wird schon in der Kälte reduziert, Thonerdebeize wird schön gelb gefärbt. Das *Diacetylderivat* bildet breite, weifse Nadeln vom F. 133—134°. Auf ein Gemisch von Phloroglucin mit Benzoylessigester wirkt konz. H_2SO_4 nicht ein, wohl aber Chlorzink; es entsteht dabei m-Dioxy-β-phenylcumarin. Dasselbe ist selbst in sd. W. swl., ll. in A., krystallisiert daraus in farblosen, bei 234—235° schm. Nadeln, wird von Alkalien mit intensiv gelber Farbe ohne Fluoreszenz aufgenommen, reduziert nicht Silberlsg. und verhält sich gegen Beizen indifferent. Die Substanz ist demnach von dem isomeren *Chrysin* verschieden (vergl. Seite 158). Das *Diacetyl-m-dioxy-β-phenylcumarin* krystallisiert aus verd. A. in weifsen, prismatischen Nadeln vom F. 180—181°. — Auch für die Darst. des β-Phenylumbelliferons und des β-Phenyldaphnetins läfst sich das Zinkchlorid vorteilhaft verwenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2906—8. 11/12. 1893. Bern.) BODLÄNDER.

F. Stanley Kipping, *Die Umwandlung von α-Hydrindonoxim in Hydrocarbostyril.* Die BECKMANN'sche Rk. der Umwandlung von Hydroximen in substituierte Amide ist bisher hauptsächlich nur bei Verbb. mit offener Kette erprobt worden. Von Hydroximen aromatischer Ketone liefert Camphoroxim kein substituiertes Amid, sondern Campholennitril, $C_{10}H_{15}N$, während Isonitrosocampher Camphorimid bildet (vgl. MANASSE, **93**. I. 535; ANGELI, **93**. I. 465). Die einzige Thatsache der Umwandlung eines Hydroxims eines ringförmigen Ketons in ein Amid ist die von WEGERHOFF beschriebene Umwandlung von Phenanthrachinonmonoxim in Diphenimid:

$$\begin{matrix} C_6H_4.C:NOH \\ | \\ C_6H_4.CO \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \\ C_6H_4.CO \end{matrix}\!>\!NH.$$

Hierbei geht die geschlossene Kette von 6 Atomen durch die Einführung einer Amidogruppe in eine Kette von 7 Atomen über. Infolge der Ausdehnung dieser Betrachtungen auf das Hydrindonoxim unterwarf der Vf. dasselbe nacheinander der Einw. von Phosphorpentachlorid und Wasser, wobei eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz vom F. 163° erhalten wurde, welche wahrscheinlich mit dem Hydrocarbostyril, C_9H_9NO, identisch ist. Diese Umwandlung von:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C:NOH \end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{in} \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ NH.CO \end{matrix}$$

ist analog der Umwandlung von Pyrrolin in Chlor- oder Brompyridin, welche einige der wenigen Umwandlungen eines fünfgliederigen Kernes in einen sechsgliederigen Kern darstellt, während die umgekehrte Umwandlung eines sechsgliederigen in einen fünfgliederigen Kern nach ZINCKE sehr leicht von statten geht. Der Vf. giebt diesen

vorläufigen Bericht mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von WALLACH (**93**. II. 1060). (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 276. 8/12. 93.) BODL.

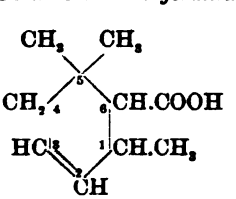
Ferd. Tiemann u. **Fr. W. Semmler**, *Über Verbindungen der Citral-(Geranial)-reihe.* Bei der Entw. ihrer Ansichten über Pseudoionon haben TIEMANN u. KRÜGER die von SEMMLER auf Grund des Überganges in Cymol aufgestellte Citralformel benutzt. Vorliegende Mitteilung enthält näheres über Citral (vgl. **91**. I. 415). *Citral-(Geranial), Dimethyl-2.6-oktdien-4.6.al-8*, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.C^6(CH_3):CH^7.COH^8$, K_{12}. 110—112°, K_{20}. 117—119°, K_{23}. 120—122°, die Molekularrefraktion 49,24 und 49,32 ist anormal hoch, berechnet 47,53, optisch inaktiv. Der zugehörige A. ist das *Geraniol*, ebenfalls inaktiv, ihm nahe stehen die isomeren aktiven Alkohole: Rhodinol (**91**. II. 579), Coriandrol (**91**. I. 415), Linaool (**91**. I. 415). Ob auch Nerolol, Aurantiol und Andere chemische Individuen sind, bleibt festzustellen. Da sich von der Geraniolformel optisch aktive isomere nicht ableiten lassen, muſs bei eventueller Umlagerung eine Verschiebung der Doppelbindung eintreten. Alle diese Alkohole geben übrigens bei vorsichtiger Oxydation inaktives Citral, es liegt also Neigung der Doppelbindung vor, nach dem mit Sauerstoff beladenen, „elektronegativen" Ende des Moleküls zu wandern. Ähnliches ist von FITTIG bei ungesättigten Säuren beobachtet worden.

Aus Citral wurde dargestellt: *Citraloxim (Dimethyl-2.6-oktdien-4.6-oxim-8)*, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.C^6(CH_3):CH^7.CH^8:NOH$, Öl, K_{12}. 143—145°, D_{20}. 0,9386, n_D 1,51433°, die Molekularrefraktion ist zu hoch, 53,59, statt 51,77; *Anilid*, $C_{16}H_{21}N$, gelbes Öl, K_{20}. 200°; *Nitril der Geraniumsäure (Dimethyl-2.6-oktdien-4.6-nitril-8)*, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.C^6(CH_3):CH^7.CN^8$, flüssig, K_{10}. 110°, D_{20}. 0,8709, n_D 1,4759, Molekularrefraktion 48,2, statt 47,5; *Geraniumsäure (Dimethyl-2.6-oktdien-4.6-säure-8)*, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.C^6(CH_3):CH^7.COOH^8$, K_{18}. 153°, D_{20}. 0,964, n_D 1,4797°, Molekularrefraktion 49,47, statt 49,35. Die Säure ist identisch mit *Rhodinolsäure.*

Oxydiert man Citral oder Geraniol, so tritt Spaltung ein, die Prodd. enthalten weder Isobuttersäure, noch Isovaleriansäure, wahrscheinlich auch nur wenig Geraniumsäure. Hauptprodukt bei der Oxydation des Citrals ist wahrscheinlich die substituierte Glycerinsäure, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.C^6(CH_3)(OH).CH^7(OH).COOH^8$, da bei der Destillation des gewonnenen sauren Sirups viel *Methylheptenon* entsteht, das von WALLACH schon beschrieben ist. Es entsteht auch als direktes Oxydationsprodukt von Citral u. Geraniol, ferner als direktes Zersetzungsprod. des Geraniumsäurenitrils und ferner durch Oxydation des beim Verseifen des Nitrils auftretenden Methylheptenols. Vff. erteilen ihm die Formel eines *Methyl-2-hepten-4-on-6*, $CH_3^1.CH^2(CH_3).CH_2^3.CH^4:CH^5.CO^6.CH_3^7$, WALLACH läſst die Lage der Doppelbindung unentschieden. Br und NaOH bilden aus dem Keton das Tribromheptanol, $C_8H_{13}Br_3O_2$, F. 98—99°.

Geraniumsäure zerfällt bei trockener Dest. in CO_2 und *Geraniolen (Dimethyl-2.6-heptdien-1.3)*, K. 142—143°, D_{20}. 0,757, n_D 1,4368°.

Ebenso wie Pseudoionon in Ionon gehen auch andere Citralabkömmlinge durch verd. H_2SO_4 in cyklische Verbb. über. So z. B. Geraniumsäure, Geraniumnitril und Geraniolen. *Isogeraniumsäure (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylsäure-6)*,



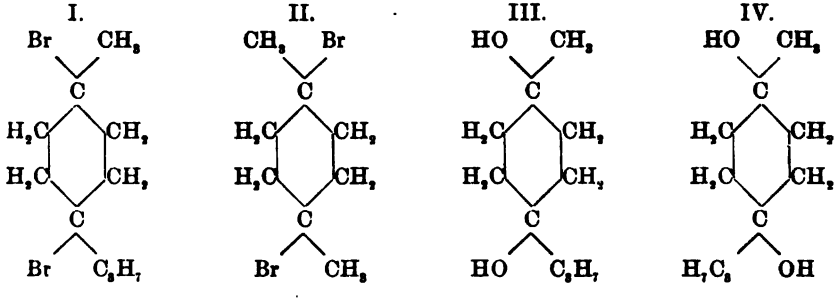
Nadeln aus W. oder Lg., F. 103,5°, K_{11}. 138°. *Isogeraniumsäuredibromid (Methyl-1-dimethyl-5-dibrom-2.3-cyklohexanmethylsäure-6)*, $C_{10}H_{16}Br_2O_2$, F. 121°; *Dihydroxylderivat (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexandiol-2.3-methylsäure-6)*, $C_{10}H_{18}O_4$, F. 195—196°. *Nitril der Isogeraniumsäure (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylnitril-6)*, $C_{10}H_{15}N$, Öl, K_{11}. 87—88°, D_{20}. 0,9208, n_D 1,4734°. *Isogeraniolen (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2)*, C_9H_{16}, K. 138—140°, D_{22}. 0,7978, n_D 1,4434°.

Im allgemeinen haben die invertierten, cyklischen Verbb. niederen K., höhere D. und gewöhnlich etwas schwächere Lichtbrechung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2708 bis 2729. 27/11. [13/11.] 93.) WAGNER.

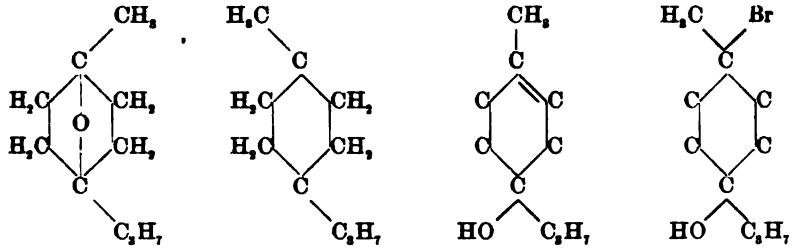
Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (IV. Vorl. Mitt.) Beim Terpin und seinen Abkömmlingen ist eine Stereoisomerie vorauszusehen, bisher aber nicht beobachtet worden. Ebenso wie die Hexahydrobenzoldicarbonsäuren sollten die gesättigten Derivate des Hexahydrocymols in geometrisch isomeren Formen auftreten. In der That ist es Vf. beim Arbeiten mit Eisessig-Halogenwasserstoff in der Kälte gelungen, die isomeren Dihalogenverbb. aufzufinden. Die leichter l. Verbb. werden als die cis-Modifikation I angesehen, die schwerer l., bereits bekannten als die trans-Modifikation II. Beide Dihalogenverbb. liefern beim Erhitzen mit Anilin Dipenten. Das neue cis-Dihydrobromid liefert beim Behandeln mit Silberacetat in Eg., Neutralisieren mit Soda, Extrahieren mit Ä., Verseifen mit alkoh. KOH und Dest. mit Dampf das bekannte Terpin, welches demnach als cis-Terpin III anzusprechen ist. Das trans-Dihydrobromid liefert bei der gleichen Behandlung ein neues trans-Terpin IV. Das bekannte Cineol wird für cis-Cineol V gehalten, da es fast ausschliefslich das cis-Dihydrobromid liefert, die trans-Modifikation des Cineols VI ist unbekannt. Zum Vergleiche der besprochenen Körper diene die Tabelle:

	Cis	*Trans*
Terpin	F. 102—105° alt	F. 156—158° neu
Cineol	F. —1° alt	unbekannt
Dihydrochlorid des Dipentens	F. 25° neu	F. 50° alt
Dihydrobromid des Dipentens	F. 38—40° neu	F. 64° alt.

Bei der Behandlung mit HBr in Eg. in der Kälte geben trans-Terpin, Terpineol kryst., cis-Terpinhydrat fast ausschliefslich, cis-Terpin u. Limonen viel trans-Dihydrobromid; Cineol dagegen gröfstenteils cis-Dihydrobromid. Mit PBr_3 in der Kälte liefert cis-Terpin etwa die Häfte von jedem der zu erwartenden Dihydrobromide. Um zu erklären, weshalb das cis-Terpin bei der Behandlung mit HBr eine geometrische Umlagerung in trans-Dihydrobromid erleidet, während dies beim cis-Cineol nicht der Fall ist, und auch eine solche geometrische Umlagerung bei der Umwandlung der Dihydrobromide in Terpine nicht eintritt, nimmt Vf. an, dafs das Terpin III durch HBr zunächst eine Wasserabspaltung erleidet und in *Terpineol* VII übergeht. Das Terpineol addiert dann HBr und bildet ein trans-Bromhydrin VIII, welches durch ein zweites Molekül HBr direkt in trans-Dihydrobromid II übergeführt wird. Bei der Verwandlung des Cineols in Dihydrobromid, sowie bei der Überführung der Dihydrobromide in Terpine findet eine solche Wasserabspaltung und Bildung von ungesättigten Verbb., wie das Terpineol, nicht statt, und deshalb behalten die entstehenden Prodd. die geometrische Konfiguration des Ausgangsmaterials.



V. VI. VII. VIII.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2861—69. 11/12. [27/11.*] 93. Chem. Labor. d. Akad. der Wissenschaften. München.) FROMM.

G. Errera, *Campholalkohol.* In seiner Arbeit über das Campholamin (**92**. II. 913) hat Vf. den Campholalkohol, $C_{10}H_{19}OH$, beschrieben, der durch Einw. von Silbernitrit auf die Base $C_{10}H_{19}NH_2$ erhalten wurde. Angesichts der zahlreichen Beispiele von molekularer Umlagerung bei dieser Klasse von Rkk. hat Vf. die Möglichkeit in Betracht gezogen, daſs der fragliche A. trotz seines Ursprungs nicht primär sein könne. Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, hat Vf. die Methode von MENTSCHUTKIN benutzt, bei der bekanntlich die Geschwindigkeit der Ätherifikation eines äquimolekularen Gemisches von Essigsäure und des A., dessen Struktur man bestimmen will, gemessen wird. Die primären Alkohole besitzen eine maximale Anfangsgeschwindigkeit der Ätherifikation und eine maximale Ätherifikationsgrenze, die tertiären eine minimale Anfangsgeschwindigkeit und Grenze, während die sekundären eine mittlere Stellung einnehmen. Nach den Verss., die Vf. auf diese Weise mit dem Campholalkohol vornahm, muſs man diesen als tertiären A. ansehen, so daſs folglich seine Bildung mit einer molekularen Umlagerung begleitet sein muſs. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 497—500. 30/11. 93. Messina.) SACHSSE.

G. Errera, *Camphelamin und Camphelalkohol.* Unter dem Namen *Camphelylamin* oder *Camphelamin* hat Vf. früher eine Base beschrieben, die man durch Zers. des Additionsprod. von HCl und Camphelylisocyanat durch W. nach der Gleichung:

$$C_9H_{17}.NH.C\lessdot^{O}_{Cl} + H_2O = CO_2 + C_9H_{17}NH_2.HCl$$

erhält. Dieselbe Base kann auch durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Dicamphelylharnstoff erhalten werden:

$$\begin{matrix}C_9H_{17}NH\\C_9H_{17}NH\end{matrix}\!>CO + 2KOH = K_2CO_3 + 2C_9H_{17}NH_2.$$

Das *Camphelamin* ist eine feste, farblose Substanz, die campherartig aussieht und einen ammoniakal.-zwiebelartigen Geruch hat, F. 43°, K. 175,5°. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Camphelamin erhält man das *Acetylcamphelamin*, $C_9H_{17}NH.COCH_3$:

$$2(C_9H_{17}NH_2) + (C_2H_3O)_2O = C_9H_{17}NH_2O.C_2H_3O + C_9H_{17}NHC_2H_3O.$$

Dasselbe bildet eine krystallinische M., die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auſser in W., ll. ist, u. sich aus der Lsg. leicht ölförmig abscheidet. — Das *Benzoylcamphelamin*, $C_9H_{17}NH.COC_6H_5$ entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Camphelamin:

$$2(C_9H_{17}NH_2) + C_6H_5COCl = C_9H_{17}NH_2Cl + C_9H_{17}NH.COC_6H_5.$$

Es bildet farblose Blättchen, unl. in W., l. in anderen Lösungsmitteln, F. 96—97°.

Allylcamphelylsulfoharnstoff, $CS\lessdot^{NHC_3H_5}_{NHC_9H_{17}}$. Man läſst äquimolekulare Mengen

der Base und des Allylisosulfocyanats auf einander reagieren. Seidenglänzende Nädelchen, warzenförmig gruppiert, F. 79—80°. — *Phenylcamphelylsulfoharnstoff*, $CS.(NHC_6H_5)(NHC_9H_{17})$, wird in ähnlicher Weise dargestellt unter Anwendung von Phenylisosulfocyanat, farblose Blättchen, F. 105—106°. — *Camphelylammoniumcamphelyldithiocarbamat*, $CS(NHC_9H_{17}).(SNH_2C_9H_{17})$. Man läfst auf die Base überschüssigen Schwefelkohlenstoff einwirken:

$$2(C_9H_{17}NH_2) + CS_2 = CS{<}^{NHC_9H_{17}}_{SNH_2C_9H_{17}}.$$

Das Salz bildet grofse, tafelförmige Krystalle, die sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zers. und bei 95—96° unter Gasentwicklung schm. — *Camphelylisosulfocyanat*, $C_9H_{17}N : CS$. Erwärmt man das oben erwähnte Dithiocarbamat auf dem Wasserbade, so entwickelt sich H_2S, und man erhält ein Gemisch von Camphelamin und dem Isosulfocyanat:

$$CS{<}^{NHC_9H_{17}}_{SHNH_2C_9H_{17}} = C_9H_{17}NCS + C_9H_{17}NH_2 + H_2S.$$

Die Trennung beider Substanzen ist nicht ganz leicht. Das Camphelylisosulfocyanat bildet eine feste, farblose Substanz, die schon bei 24° schm. und einen angenehmen, an Campher erinnernden Geruch hat. — *Dicamphelylsulfoharnstoff*, $CS(NHC_9H_{17})_2$, entsteht durch Einw. des Isosulfocyanats auf Camphelylamin:

$$C_9H_{17}NH_2 + SC : NC_9H_{17} = CS(NHC_9H_{17})_2.$$

Es bildet prismatische, warzenförmig gruppierte Krystalle, F. 108—109°.

Camphelen, C_9H_{16}. Dieser KW-stoff bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die äther. Lsg. von Camphelamin:

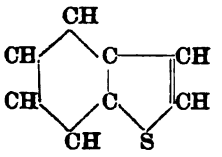
$$C_9H_{17}NH_2 + HNO_2 = C_9H_{16} + N_2 + 2H_2O.$$

Er stellt eine bewegliche farblose Fl. dar von angenehmem Geruch, K. 132°. Neben diesem KW-stoff entsteht bei derselben Rk. noch *Camphelalkohol*, $C_9H_{17}.OH$, eine krystallinische M., F. 25—26°, K. 179—180°. Nach Ätherifikationsversuchen, die Vf. anstellte (vgl. das Ref. über Errera Campholalkohol, S. 153), ist auch dieser Alkohol tertiär. Ob der Alkohol tertiär ist, weil die Base, von der er abstammt, die Amidgruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden enthält, oder ob er tertiär durch molekulare Umlagerung geworden ist, liefse sich entscheiden, wenn man vom Alkohol wieder zur Base überginge und prüfte, ob diese identisch oder nur isomer mit der ursprünglichen Base ist. Vf. wählte hierzu einen von Gabriel eingeschlagenen Weg, nämlich die Einw. der Halogenverb. des Alkoholradikals auf Kaliumphtalimid und Zers. des entstandenen substituierten Phtalimids durch Wärme. In dem Falle des Vfs. liefs sich allerdings die Substitution des Hydroxyls im Camphelalkohol durch Chlor mittels HCl sehr leicht ausführen, indes entstand dabei unter allen Verhältnissen ein Gemisch des Chlorids mit einem nicht gesättigten KW-stoff, der stark Bromwasser entfärbte (während der ursprüngliche Alkohol diese Eigenschaft nicht hatte). Eine Trennung beider Substanzen durch fraktionierte Dest. war wegen der Leichtigkeit, mit der das Chlorid Chlor abgab, nicht möglich, u. bei der Behandlung mit K-Phtalimid entstand kein substituiertes Phtalimid, sondern die K-Verb. entzog nur HCl mit Bildung des KW-stoffs. — Der Camphelalkohol scheint die merkwürdige Eigenschaft zu haben, mit W. ein Hydrat zu bilden, das bei höherer Temperatur schm., als der wasserfreie Alkohol. Vf. stellte ein Hydrat $C_9H_{17}.OH + {}^1/_2H_2O$ dar, das bei 36—37° schm.

Anhangsweise beschreibt Vf. noch folgende Verbb.: *Phenylcamphelylsemicarbazid*, $CO{<}^{NH.NHC_6H_5}_{NHC_9H_{17}}$, entsteht durch Einw. von Camphelylisocyanat, $C_9H_{17}N : CO$, auf

Phenylhydrazin, F. 67—69°. — *Diacetoncamphelylharnstoff*, $CO\langle^{NHC_9H_{11}}_{NHC(CH_3)_2}\rangle.CH_2.CO.CH_3$, entsteht auf die gewöhnliche Weise aus dem Isocyanat und Diacetonamin in äther. Lsg. und bildet farblose, glänzende, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 115°, die, stärker erhitzt, sich zersetzen und unter anderen Produkten auch Dicamphelylharnstoff, $CO(NHC_9H_{17})_2$, geben. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 500—19. 30/11. 93. Messina.)
SACHSSE.

L. Gattermann u. **A. E. Lockhart**, *Über Thionaphten.* Ähnlich wie Cumaron (KOMPPA, B. **26**. Ref. 677) erhält man Thionaphten aus



o-Amidochlorstyrol, $C_6H_4<^{CH:CHCl}_{NH_2}$, durch Diazotieren und Kuppeln mit xanthogensaurem Kali. So entsteht zunächst $CS<^{OC_2H_5}_{S.C_6H_4.CH:CHCl}$ und daraus beim Kochen mit alkoh. KOH das *Thionaphten* (siehe nebenstehende Formel), Blättchen, F. 30—31°; Pikrat, $C_8H_6S + C_6H_3(OH)(NO_2)_2$, goldgelbe Nadeln aus Alkohol, F. 149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2808—9. 11/12. [28/11.] 93. Heidelberg. Univ.-Lab.)
WAGNER.

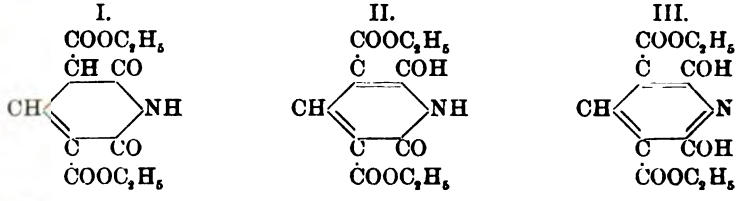
St. v. Kostanecki, *Notiz über die 2,3-Oxynaphtoësäure.* Zur weiteren Bestätigung, dafs die (**92**. II. 111) beschriebene, bei 216° schm. β-Naphtolcarbonsäure die Konstitution einer 2,3-Oxynaphtoësäure besitze, stellte A. KERNBAUM mehrere Verss. an. Bei der Einw. von Diazobenzolchlorid spaltet die bei 147° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure die Carboxylgruppe ab, weil die Azogruppe in das β-Naphtol, u. zwar stets in die benachbarte α-Stellung eintritt; da diese in der bei 147° schm. 2,1 : β-Naphtolcarbonsäure durch die Carboxylgruppe besetzt ist, wird die letztere ausgestofsen, während die bei 216° schm. Isomere, in welcher diese Stellung frei ist, leicht ein Azo- und bei Behandlung mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat giebt. *1-Phenylazo-2,3-oxynaphtoësäure*, $C_6H_5N : N.C_{10}H_5<^{OH}_{COOH}$, schm. bei 232° u. bildet braunrote Nadeln; *1-Nitroso-2,3-oxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5(O.NOH)COOH$, bildet gelbrote, bei 185° unter Zers. schm. Tafeln. Eine Abspaltung der Carboxylgruppe aus diesen Verbb. gelang nicht. Dagegen konnte diese Abspaltung bei der *o-Naphtalindioximanhydridcarbonsäure*, $C_{10}H_5\langle^{N}_{N}\rangle O$, F. 294°, leicht ausgeführt werden, welche durch die Einw. von Hydroxylamin auf die Nitroso-β-naphtolcarbonsäure gewonnen wird. Aus dieser Säure wurde beim Kochen mit überschüssigem Alkali oder mit 50%iger H_2SO_4 ein mit Wasserdampf flüchtiger, bei 78° schm. Körper erhalten, der mit dem von GOLDSCHMIDT und SCHMID (1884) beschriebenen *o-Naphtalindioxim* identisch ist. Da in diesem Dioxim, $C_{10}H_6\langle^{N}_{N}\rangle O$, sicher die beiden Stickstoffatome die Stellen 1 und 2 einnehmen, so kann in seiner Carbonsäure die Carboxylgruppe nicht an der 1-Stelle stehen, und da die bei 216° schm. β-Naphtolcarbonsäure alle Rkk. einer Salicylsäure besitzt, mufs das Carboxyl die 3-Stellung besetzen. Bei der Oxydation der 2,3-Oxynaphtoësäure wurde stets Phtalsäure erhalten (vgl. HOSAEUS, **93**. I. 835). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2897—2900. 11/12. 93. Bern.)
BODL.

M. Guthzeit, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf (6)-Äthoxyl-(α)-pyron- oder 6-Äthoxylcumalin-3-5-dicarbonsäureäthylester unter Ausschluſs von Wasser.* Es entsteht eine isomere der durch wss. NH_3 erhaltenen 6-Äthoxyl-2-oxypyridin-3.5-dicarbonestersäure (**91**. I. 627) mit F. 199°, die sich von 180° ab zunehmend rot färbt. Diese Rotfärbung beruht darauf, dafs durch die Wärme intramolekulare Umlagerung eintritt. In auf 180° vorgewärmte H_2SO_4 eingetauscht, schm. eine Probe

in der Kapillare sogleich, um fast augenblicklich wieder zu einer rötlichen M. zu erstarren, die dann bei 199° schm. Zur Umlagerung des unter Ausschluſs von Wärme bereiteten Prod., das durch $FeCl_3$ rein gelb gefärbt wird, dient zweckmäſsig Kochen der absolut alkoholischen Lsg. während zwei Stunden. Die Produkte unterscheiden sich wie folgt:

Kalt bereitet:	Umgelagert:
Aus k. Aceton glaswollähnliche Masse, F. 178—179°, Festwerden u. F. 199°.	Aus k. Aceton Prismen. F. 199°.
Mit $FeCl_3$ gelb, l. in 175 Aceton, 410 A., 2200 Ä., 3200 Bzl., 277 Eg.	Mit $FeCl_3$ tiefrotviolett, l. in 73 Aceton, 50 A., 42 Ä., 185 Bzl., 26 Eg.
kalte, $^1/_2$%ig. NaOH-Lauge l. zu gelber Fl., beim Ansäuern CO_2 und ein Öl.	Schwer lösl. Na-Salz $C_{11}H_{12}O_6N.Na$, beim Ansäuern urspr. Prod.
Heiſse, 5%ig. Na_2CO_3, wirkt teilweise umlagernd, sonst wie NaOH.	Schwer lösl. Na-Salz.
Mit kochendem Alkali NH_3.	Nur Spuren von NH_3.

Vf betrachtet das kalt bereitete Prod. F. 178—179° als *Monimidodicarboxylglutakonsäureäthylester*, I., das Umlagerungsprod. als *α-Oxy-α'-ketodihydropyridin-$\Delta^{3,5}$-β-β'-dicarbonsäurediäthylester*, II., oder *α-α'Dioxypyridin-β-β'-dicarbonsäurediäthylester*, III.:



Wahrscheinlicher ist die Dioxyformel III., weil die Verbindung glatt in einen äthylierten Ester übergeführt werden kann, der noch die Phenolreaktion mit $FeCl_3$ giebt. Daſs sich nur eine Mononatriumverb. bildet, findet ausreichende Erklärung durch deren Schwerlöslichkeit (vgl. KOSTANECKI, B. **26**. 2091). Mit PCl_5 giebt das direkte Prod. wie das früher beschriebene isomere den *α-α'*-Dichlordinikotinsäureester, mit Acetanhydrid das Diacetat $C_{11}H_{11}O_6N(COCH_3)_2$, F. 69—70°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2795—2808. 11/12. [23/11.] 93. Leipzig. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Adolfo Ferratini, *Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins*. Das *Tetrahydroisochinolin*, das nach der in der früheren Arbeit des Vfs. (**93**. I. 310) erwähnten Methode dargestellt und gereinigt wurde, sd. bei 232°. Bei dem Methylieren nach bekannter Methode erhält man auſser dem *Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins* auch das Jodhydrat dieser Base und das Jodhydrat des unveränderten Tetrahydroisochinolins, so daſs man bei Dest. des Prod. im Wasserdampfstrom nach Behandlung mit Kali ein Gemisch beider Basen erhält. Man kann dieselben trennen, wenn man in die äther. Lsg. feuchte CO_2 einleitet, die nur mit der nicht methylierten Base reagiert. Das krystallisierte Carbonat wird dann in verd. HCl gelöst, wodurch man das krystallinische Chlorhydrat erhält. Aus der äth. Lsg. bleibt nach der Destillation des Ä. ein ölförmiges Prod. zurück, das mit HCl ein Chlorhydrat und mit Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, erzeugt. Die wss. Lsg. dieses Methyltetrahydroisochinolinchlorhydrats reduziert Goldsalze u. giebt mit Pikrinsäure ein anfangs ölförmiges, dann krystallinisch erstarrendes Pikrat. Mit Jodmethyl und Methyltetrahydroisochinolin erhält man das entsprechende Jodmethylat.

Bei der Destillation des Jodmethylats des Methyltetrahydroisochinolins mit Kali erhält man eine Base, die wahrscheinlich *Dimethyltetrahydroisochinolin* oder *o-Vinyldimethylbenzylamin*, $C_6H_4.CH_2.CH : CH_2.N(CH_3)_2$, ist. Läfst man auf die Lsg. dieser Base in Schwefelkohlenstoff tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken, so erhält man das bromierte Bromhydrat, $C_{11}H_{14}NBr_2.HBr$. Mit Jodmethyl entsteht das Jodmethylat des Dimethyltetrahydroisochinolins, $C_6H_4.CH_2.CH : CH_2.N(CH_3)_2.CH_2J$, das auch in ein Chloroplatinat und Chloraurat verwandelt werden konnte. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 409—15. 30/11. 93. Bologna.) SACHSSE.

Luigi Francesconi, *Santonsäure und ihre Derivate*. Vf. hat kürzlich (**92**. I. 993) durch Oxydation der Santonsäure eine Säure, $C_{12}H_{16}O_8$, dargestellt, die dann weiter in eine isomere Säure verwandelt werden konnte. In der Fortsetzung dieser Unters. wurden nun die Methyläther dieser vierbasischen Säuren dargestellt, und zwar durch Einw. von Jodmethyl auf die entsprechenden Silbersalze. Beide Methyläther unterscheiden sich schon äufserlich von einander, denn während der Äther der direkt durch Oxydation entstehenden Säure, die Vf. α-Säure nennt, klebrig ist u. nicht krystallisiert, ist der Äther der anderen isomeren Säure, die Vf. β-Säure nennt, eine gut krystallisierende Substanz, die bei 99—100° schm. Das optische Verhalten beider Säuren und ihrer Äther war folgendes:

α-Säure:	Äther:	β-Säure:	Äther:
$[\alpha]_D = +28{,}56$	$+56{,}02$	$+29{,}16$	Inaktiv.

Einw. von Jod auf die α-Säure. Läfst man Jod in Eg. bei höherer Temperatur einwirken, so werden 4 At. H entfernt, u. es entsteht die zweibasische Säure $C_{12}H_{14}O_8$. Die Säure krystallisiert und schm. unter Bräunung bei 250—251°, ll. in Ä., A. und sd. W., aus dem sie in hexagonalen Tafeln krystallisiert, $[\alpha]_D = +42{,}80$. Das Ba-Salz, $(C_{12}H_{12}O_8)Ba.H_2O$, ist in W. verhältnismäfsig ll. und verliert sein Krystallwasser bei 185°. Das Silbersalz ist unl. und sehr leicht veränderlich. Aus alkoh. Lsg. erhält man durch Einleiten von HCl den Methyl-, bez. Äthyläther der Säure $C_{12}H_{14}O_8$, beide klebrig. — Einw. von Natron auf die α-Säure. Bei 280—300° erfolgt die Zers. im Sinne der Gleichung:

$$C_{12}H_{16}O_8 + 2H_2O = H_2 + CO_2 + CH_3.COOH + C_{10}H_{16}O_6.$$

Das Ba-Salz der neuen Säure $C_{10}H_{16}O_6$ krystallisiert mit 2 Mol. H_2O, von denen das eine bei 140—160° entweicht, während das andere noch bei 200—220° bleibt. Die Formeln sind $(C_{10}H_{12}O_6)_2Ba_3.2H_2O$ u. $(C_{10}H_{12}O_6)_2Ba_3.H_2O$. Das Silbersalz, $C_{10}H_{12}Ag_2O_6$, ist unl., weifs und am Lichte unveränderlich. Die Säure selbst erhält man, indem man die wss. Lsg. des Ba-Salzes mit HCl behandelt und mit Ä. extrahiert. Sie bildet mikroskopische Nadeln, die bei 125—126° schm. und optisch inaktiv sind. Auch der Methyläther der Säure, aus dem Ag-Salz dargestellt, ist optisch inaktiv.

Bei der Einw. von Natron bei 400° auf die Säure $C_{10}H_{16}O_6$ entsteht nach:

$$C_{10}H_{16}O_6 = CO_2 + H_2O + C_8H_{14}O,$$

ein neutrales Öl, $C_8H_{14}O$, das optisch inaktiv ist, und aufserdem noch andere Prodd., unter denen eine ölförmige Säure der fetten Reihe sich befindet. Dieselbe erinnert nach dem Geruch an die Isobuttersäure, hat einen K. über 200° und hat nach den Analysen entweder die Formel $C_7H_{14}O_2$ oder $C_6H_{12}O_2$. Die kleine Ausbeute verhinderte zunächst weitere Klarstellung. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 457—68. 30/11. 93. Rom.) SACHSSE.

A. Petit und **M. Polonovsky**, *Neue Tropeïne*. Nach dem Verfahren von LADENBURG stellt man die Tropeïne dar, indem man das Tropin mit der Säure, die man einführen will, bei Ggw. von verd. HCl bei 100° behandelt, oder indem man die ent-

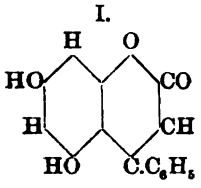
sprechenden Anhydride mit Tropin bei 200° behandelt. Vff. haben gefunden, dafs die Äther der Säuren sich ebenfalls zur Darstellung der Tropeïne eignen. Der Methyläther der Mandelsäure gab z. B. beim Erhitzen mit Tropin in Ggw. eines Entwässerungsmittels reines Homatropin mit guter Ausbeute. Vff. haben einige neue Verbb. des Tropins dargestellt. *Benziltropeïn* oder *Phenylhomatropin*, $C_8H_{14}NO.CO.C(C_6H_5)_2.OH$. Vergleicht man die Formel der Mandelsäure, $C_6H_5.CH.OH.COOH$, mit der der Benzilsäure, $(C_6H_5)_2.C.OH.COOH$, so zeigt sich, dafs diese nur phenylierte Mandelsäure ist. Ein Tropeïn der Benzilsäure konnte daher therapeutisches Interesse haben. Vff. haben die Benzilsäure durch Behandlung von Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, mit alkoh. Kali dargestellt, und dieselbe oder ihren Methyläther mit Tropin und einem Entwässerungsmittel erhitzt. Man erhält dabei das Benziltropeïn in harten Prismen, wl. W., ll. in A., Ä. etc. Dasselbe ist eine starke Base, die mit Säuren krystallisierte beständige Salze bildet. — *Tropinphenylurethan*, $NHC_6H_5.COOC_8H_{14}N$, entsteht durch Einw. von Phenylisocyanat auf Tropin. Dasselbe bildet durchsichtige Prismen, die bei 170° schm. Vff. haben aufserdem ein ölförmiges *Succinyltropeïn* dargestellt. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 519—31. 15/12. 93.) SACHSSE.

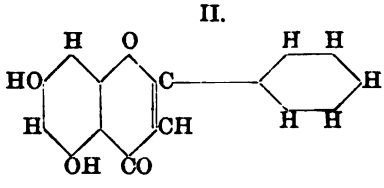
O. Hesse, *Untersuchung von Cotorindenstoffen.* Auseinandersetzungen mit CIAMICIAN u. SILBER (**93**. II. 939 u. S. 41) über Priorität u. Arbeitsberechtigung; die folgenden thatsächlichen Mitteilungen — grofsenteils Berichtigung früherer Unterss. oder Ankündigung späterer — sind ohne allgemeines Interesse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2790—94. 11/12. [23/11.] 93. Feuerbach.) WAGNER.

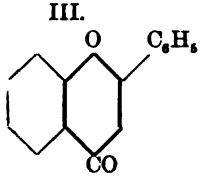
E. Fleurent, *Untersuchungen über die Konstitution der Albuminoidsubstanzen des Pflanzenorganismus.* SCHÜTZENBERGER zersetzte die tierischen Albuminoidsubstanzen mit Barythydrat und fand, dafs dabei NH_3, CO_2 und Oxalsäure gebildet werden in einem Verhältnis, als wenn je ein Molekül Harnstoff und Oxamid zers. worden wären; aufserdem entstehen bei dieser Zers. Essigsäure und ein fixer Rückstand, welcher 95% der Albuminoidsubstanz beträgt. Vf. behandelt Gluten, Glutencaseïn, Gluten-Fibrin, Legumin und Pflanzen-Albumin mit Barythydrat unter verschiedenen Bedingungen und findet qualitativ dieselben Verhältnisse, wie bei den Tiersubstanzen. Quantitativ werden zwar wieder gegen 95% eines fixen Rückstandes gebildet, die Menge des entstandenen NH_3 dagegen ist bei der Gluten-Familie gröfser, als sich für die mitentstandene CO_2 und Oxalsäure berechnet, bei Legumin und Pflanzenalbumin geringer. Die fixen Rückstände vom Gluten sowohl, als auch vom Caseïn zeigen einen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher der Formel C_nH_{2n} entspricht; dasselbe Verhältnis hat SCHÜTZENBERGER bei den animalischen Substanzen gefunden. (C. r. **117**. 790—93. 4/12. 93. Lab. von AIMÉ GIRARD. Conservatoire des Arts et Métiers.) FROMM.

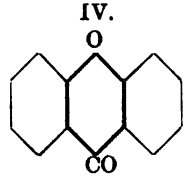
St. v. Kostanecki, *Über das Chrysin.* Bei der Unters. der gelben Farbstoffe der Pappelknospen, *Chrysin* und *Tectochrysin*, hat PICCARD (1873, 1874 und 1877) gezeigt, dafs letzteres ein Monomethyläther des Chrysins sei. Da Dialkyläther aus Chrysin nicht erhalten wurden, war man geneigt, im Chrysin einen Phoroglucinrest anzunehmen, der nur noch eine freie Hydroxylgruppe enthält. Indessen hat PICCARD selbst nach einer bisher unveröffentlichten Angabe eine bei 182° schm. *Diacetylverb. des Chrysins*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, dargestellt, woraus für das Chrysin die Formel $C_{15}H_8O_2(OH)_2$ bestätigt wird. Die Monoalkyläther des Chrysins sind in Kalilauge unl.; das spricht aber nicht gegen die Existenz einer freien Hydroxylgruppe in denselben, weil die Legg der Äther in A. beim Zusatz von Natronlauge gelbe Nadeln der Natronsalze ausscheiden, die in W. unl. sind und durch dasselbe zers. werden. Hierin verhalten sich die Chrysinäther ganz ähnlich den partiell methylierten Oxyxanthonen. Mit diesen steht das Chrysin seiner Konstitution nach wahrscheinlich in enger Beziehung. Die Spaltung des Chrysins einerseits in Phloroglucin, Essigsäure

und Benzoësäure, andererseits in Phloroglucin u. Acetophenon deutet auf die Existenz einer Kohlenstoffkette im Chrysin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist. Kombiniert man die Formeln des Phloroglucins u. der Benzoylessigsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser, so gelangt man zu den Formeln I. und II. für Chrysin. Formel I. kommt dem Seite 150 besprochenen, aus Phloroglucin und Benzoylessigäther erhaltenen m-Dioxy-β-phenylcumarin zu, welches vom Chrysin vollständig









verschieden ist. Es bleibt also für das Chrysin nur Formel II., wonach die Muttersubstanz desselben ein Pheno-γ-pyron, Formel III., wäre, das in naher Beziehung zu dem Xanthon steht, welches ein Dipheno-γ-pyron, Formel IV., ist. Wahrscheinlich sind das *Fisetin* und *Quercetin* als Oxyderivate der Muttersubstanz des Chrysins anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2901—5. 11/12. 93. Bern.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Über die Wirkung einiger Desinfektionsmittel auf Hefe.* Die Methode der Unters. war die gleiche, welche Vf. in seiner ersten Abhandlung über die obergärige Kulturhefe (**93**. II. 60) beschrieben hat. Hier handelte es sich um zwei Arten von wilder Hefe und Mykoderma; von Desinfektionsmitteln wurden geprüft Calciumdisulfit, Chlorkalk, JAVELLE'sche Lauge und $KMnO_4$, aufserdem Salicyl- u. Benzoësäure, sowie Borsäure und Doppeltsulfitnatron. Auch die Wirkung von $HgCl_2$-Lsgg. in verschiedener Stärke, von gasförmigem SO_2 und Cl gelangten zur Prüfung.

Im allgemeinen ergaben die Verss., dafs sowohl die benutzte Mykoderma, wie die beiden Hefen durch Lsgg. von Chlorkalk mit einem Gehalt von 1% aktiv. Chlor und von doppeltschwefligsaurem Kalk mit 10 g SO_2 i. l, welche sich nach den mit den Kulturhefen erzielten Versuchsresultaten als empfehlenswert zur Anwendung im Betriebe erwiesen hatten, sicher getötet werden. Selbst noch eine schwächere Chlorkalklsg. wirkte auf beide sehr energisch ein. Vom Calciumdisulfit scheint nach den Ergebnissen auf eine der wilden Hefen noch eine Lsg. mit 5 g SO_2 i. l eine tötende Einw. auszuüben. Obige Lsgg. kann man also überall da mit Erfolg anwenden, wo es sich um Vernichtung von Mykoderma und wilder Hefe handelt. (Z. ges. Brauw. **16**. 411—14. 420—21. 429—31. 438—39.) PROSKAUER.

P. Lindner, *Schizosaccharomyces Pombe n. sp., ein neuer Gärungserreger.* Schizosaccharomyces Pombe wurde aus ostafrikanischem Hirsebier (SAARE, **91**. I. 515) in Reinkultur isoliert. ZEIDLER bewirkte dieses letztere, indem er in einer weinsauer gemachten Bierwürze die Bakterien eliminierte. Die Hefe kann als Spalthefe bezeichnet werden, da sie sich aufser durch Sporen lediglich durch Spaltung vermehrt.

Eine Sprossung, wie man sie bei der Bierhefe findet, kommt hier nicht vor. In der Form der Zellen ergiebt sich eine ziemliche Übereinstimmung mit Oidium lactis; sie sind cylindrisch, an den Enden abgerundet und in der Gröfse sehr schwankend. In erschöpfter Nährlsg. werden die Zellen immer kürzer, bis sie schliefslich die Länge gewöhnlicher Bierhefezellen erreichen. Der Spaltung geht das Auftreten einer Querwand voraus, die sich sogleich von aufsen nach innen zu teilen beginnt; es entsteht damit eine Einschnürung, die bis zur völligen Trennung der beiden Teilstücke führt. An der Trennungsfläche, die eine zarte Haut besitzt, findet bald Spitzenwachstum statt. Unter gewissen Bedingungen, so bei beschränktem Luftzutritt, kann man ein Auswachsen mancher Zellen zu sehr langen Schläuchen beobachten; die Zellen können auch seitlich auswachsen. Die beiden Endpunkte einer Zelle haben zumeist ein verschiedenes Aussehen; das eine Ende ist abgerundet, das andere von einem scharf gezeichneten Ringwall, der das neugebildete und schon kegelförmig aufgetriebene Membranstück einfafst, umgeben. Mitunter treten auch Zellen auf, die wie Hanteln aussehen.

Der Zellinhalt zeigt zumeist eine homogene oder feinkörnige Beschaffenheit mit stellenweiser Anhäufung von Kernen. In den oidiumartigen Zellen befinden sich durchweg nur zwei solcher Körnchengruppen, und zwar nahe an den Polen. Die Sporenbildung tritt bei dieser Hefe sehr leicht auf, häufig sogar schon im hängenden Würzetropfen, wenn die vegetative Vermehrung zum Stillstand gekommen ist; der Gipsblock ist hier keine geeignete Unterlage für die Sporenkultur.

In Würze ausgesät, erzeugt die Spalthefe eine ziemlich kräftige Gärung; die Krausen sind kompakt und fast frei von Hopfenharzausscheidungen. Dextrose- und Rohrzuckerlsgg. werden ebenfalls vergoren. Würzegelatine wird nach 5—6 Wochen verflüssigt. (Wochenschr. Brauerei **10**. 1298—1300. Berlin. Vereins-Lab. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

J. Effront, *Chemische Bedingungen der Hefewirkung.* Vf. hat in Fortsetzung seiner früheren bekannten Arbeiten (**93**. I. 356. 945) untersucht, ob das Fluor eine Einw. auf das alkoh. Ferment hat, und ob diese nützlich oder schädlich sei. Früher wurde schon beobachtet, dafs jede 100 mg überschreitende Dose von Fluorammonium für das Wachstum der Zellen schädlich ist, das mit 300 mg vollständig gehemmt wird. Die folgenden Verss. wurden mit sterilisiertem Malzextrakt und mit Reinkulturen von Saccharomyces Cerevisiae, Pastorianus I, Carlsberg und Burton angestellt. Diese vier Rassen wurden in einen frischen, fluorfreien Most gebracht, nachdem sie in einem Most kultiviert worden waren, der 300 mg Fluorammonium enthielt. Die Hefen, die ihre Aktivität vollständig verloren zu haben schienen, erlangten sofort ein ganz aufserordentliches Gärungs- und Wachstumsvermögen, sobald sie sich in dem fluorfreien Moste befanden. Namentlich war dies bei S. Cerevisiae der Fall. Diese Hefe vermehrte sich unter normalen Verhältnissen bei den Verss. des Vfs. im Mittel von einer auf acht Zellen, unter den erwähnten Verhältnissen aber von einer auf 77 Zellen. Durch allmähliche Steigerung der Fluorgaben kann man die Hefe daran gewöhnen, und ihr Gärungsvermögen ganz aufserordentlich steigern und ihre Eigenschaften ändern. (C. r. **117**. 559—61. [23/10.* 93.].) SACHSSE.

C. Happ, *Bakteriologische und chemische Untersuchungen über die schleimige Gärung.* Vf. züchtete aus einem Digitalisinfus einen Bacillus und aus einem Senegainfus einen Mikrokokkus, welche die schleimige Gärung hervorzurufen vermögen. Um das Schleimigwerden von Fll. durch die beiden Mikroorganismen, welche Vf. *Bac. gummosus* u. *Microc. gummosus* nennt, zu veranlassen, ist die Anwesenheit von Rohrzucker notwendig. Bei dem Microc. gummosus kann der Rohrzucker auch durch Maltose ersetzt werden. Das Optimum des Rohrzuckergehaltes liegt bei 10%, Lagg. anderer Zuckerarten werden nicht in schleimige Gärung durch die beiden Mi-

kroben versetzt. Die schleimige Gärung wird durch Zusatz von Mineralstoffen befördert, jedoch ist deren Anwesenheit nicht unbedingt nötig, da Zuckerlsgg. ohne jeglichen Zusatz ebenfalls schleimig wurden. Ebenso sind auch Eiweifsstoffe, welche von einzelnen Forschern zur Schleimbildung für erforderlich gehalten werden, dazu nicht nötig. Der Schleim scheint durch Zers. des Zuckers u. nicht durch Quellung der Membran zu entstehen, weil eine derartige Veränderung durch die verschiedensten Färbemethoden u. auf andere Weise niemals zu erkennen war. Der Schleim besteht aus einer in W. l., in A. u. Ä. unl. Gummose von der Zus. $(C_6H_{10}O_5)_n$. Als Nebenprodd. treten bei der schleimigen Gärung stets Mannit, Milchsäure, Buttersäure, CO_2 auf. Auch wird ein geringer Teil des Rohrzuckers zu Traubenzucker invertiert (vgl. hierzu BRÄUTIGAM **92**. I. 905; RITSERT **92**. I. 236). (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 175—77. Basel 1893.) PROSKAUER.

Just. Chr. Holm, *Einige Bemerkungen anläfslich der Mitteilung P. Lindner's über das Wachstum der Hefen auf festen Nährböden.* Vf. sucht Mifsverständnisse, welche durch LINDNER's Veröffentlichung (**93**. II. 533) entstehen können, zu beseitigen, u. hebt u. a. hervor, dafs HANSEN u. seine Schüler neben den flüssigen Nährböden auch feste Nährböden verwendet haben. Ebenso hat HANSEN bereits die Wachstumsverschiedenheit einzelner Hefearten auf Nährgelatine erwähnt. Es giebt aber auch Fälle, wo das Gelatineverf. uns bei der Charakterisierung im Stiche läfst. Vf. betont schliefslich, dafs Saccharoselsgg. lediglich als ein Konservierungsmittel angewendet werden, nicht aber, um damit Beobachtungen hinsichtlich der Charaktere zu machen. (Z. ges. Brauw. **16**. 402—3 [Oktober 1893]. JÖRGENSEN's gärungsphys. Lab. Kopenhagen.) PROSKAUER.

F. Niemann, *Über die Menge flüchtiger Schwefelverbindungen in den festen Ausscheidungen.* Es wurden Verss. angestellt, wieviel H_2S im Kote des Hundes bei ausschliefslicher Fütterung mit einer bestimmten Menge Fleisch gebunden wird. Bei einer Reihe von Verss. wurde dem Futter als Bindemittel für H_2S Eisenoxydhydrat hinzugesetzt, bei einer anderen noch der Proteus vulgaris, welcher zu den H_2S- u. Merkaptanentwicklern zu rechnen ist. Letzterer Bacillus verursachte Verdauungsstörungen bei den Versuchstieren. Der Wassergehalt der untersuchten Kote lag zwischen 59,1 bis 82,03%, im Mittel 70,32%; auf Trockenmasse berechnet betrug die H_2S-Menge im Durchschnitt 0,203%, im Maximum 0,237, im Minimum 0,169%. Der Durchschnittsgehalt des H_2S im Kot bei Zusatz von Proteuskulturen betrug um 54,84% mehr, als bei Zusatz von Eisenoxydhydrat. Nach den RUBNER'schen Unterss. (**93**. I. 482. 483) über die H_2S-bildenden Bakterien mufs geschlossen werden, dafs der Proteus den H_2S aus den org. S-Verbb. abgebaut hat. Neben H_2S entsteht im Darmkanal auch noch Merkaptan. Da dieses von Eisensalzen und Eisenoxydhydrat nicht gebunden wird, so bezieht Vf. die bei einigen Versuchsreihen auftretende Vermehrung des H_2S wesentlich auf diesen allein; er hält es für naheliegend, dafs die beobachteten Symptome der Erkrankung in der Proteusversuchsreihe auf das nicht Gebundene, das sind die Merkaptane, bedingt werden. (Arch. Hyg. **19**. 117—25. Hyg. Institut Berlin.) PROSKAUER.

Bonhoff, *Über zwei neue in Wasser gefundene Kommabacillenarten.* Die Abhandlung enthält die Beschreibung zweier Kommabacillenarten, die vom Vf. in einem aus Stolp in Pommern stammenden W. gefunden wurden. Beide unterscheiden sich aber in so vielen Punkten von dem KOCH'schen Cholerabacillus, dafs sie leicht von dem letzteren zu unterscheiden sind und daher an Interesse verlieren. (Arch. Hyg. **19**. 248—81. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Kuprianow, *Beiträge zur Biologie der Vibrionen.* Zweite Mitteilung. Der Vibrio Berolinensis u. der eine der von BONHOFF (s. vorst. Ref.) gefundenen Komma-

bacillen erzeugt inaktive Milchsäure, die zweite BONHOFF'sche Vibrioart die rechtsdrehende und der Vibrio WEIBEL (**93**. I. 542) die linksdrehende Modifikation. Die Menge des zersetzten Zuckers, die Hand in Hand mit der Menge der Milchsäure geht, war beim zweiten BONHOFF'schen Vibrio am gröfsten, dann folgt der Vibrio Berolinensis, dann der WEIBEL'sche und schliefslich der erste BONHOFF'sche Vibrio. (Arch. Hyg. **19**. 291—94. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Fremlin, *Vergleichende Studien an Bacterium coli commune verschiedener Provenienz.* Zwischen dem Bact. coli, das Vf. aus dem Kot von Menschen und Tieren verschiedenster Art isolierte und studierte, und dem Bac. Typhi existieren folgende Unterscheidungsmerkmale. Die Beweglichkeit des Typhusbacillus ist eine lebhaftere und ausgiebigere; es besteht bei der letzteren Bacillenart eine gröfsere Neigung, Fäden zu bilden, indem zwei oder mehr Bacillen gewöhnlich zusammenhängen, und selbst 6—10 in einem Faden keine ungewöhnliche Erscheinung sind; bei Bact. coli ist eine so grofse Zahl zusammenhängender Bacillen fast niemals zu sehen. Das Wachstum auf der Gelatineplatte geschieht merklich langsamer, und gewöhnlich sind die Typhuskolonien erst nach 3 Tagen so weit entwickelt, wie zweitägige Kolonien von Bact. coli. Dieses langsame Wachstum ist auch auf Agarkulturen und Gelatinestichkulturen zu beobachten. Auf Kartoffeln sind die Typhusrasen im Gegensatz zum Bact. coli, das gewöhnlich in breiten, orangefarbenen Strahlen wächst, fast unsichtbar. Der Typhusbacillus hat keine gärungserregende Kraft, das Bact. coli besitzt dieselbe in sehr ausgesprochenem Mafse; letzterer bringt die Milch zur Gerinnung, was der Typhusbacillus nicht thut. Typhusbacillen haben viele Geifseln, welche schon nach zweistündigem Wachstum und auch bei viele Monate alten Kulturen im [redacted]chtbar sind; beim Bact. coli ist es zu jeder Zeit sehr schwierig, ein Geifselpräparat [redacted]ertigen, selbst unter den günstigsten Bedigungen. Letzteres giebt mit KNO_2 die Indolreaktion, der Typhusbacillus nicht. (Arch. Hyg. **19**. 295 bis 316. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Antonio Mendoza, *Mitteilung über das Vorkommen des Kommabacillus in den Gewässern.* Vf. hat die spanischen Flufsläufe mittels des von KOCH (**93**. II. 88) angegebenen Verf. auf die Ggw. von Cholerabacillen untersucht. Er kann dieses Verf. nicht allein für die Wasserunters., sondern auch für die Unters. von Darmentleerungen empfehlen. Im Ebro, Cadagna, Nervion, Galindo und Uruola wurden neunmal Cholerabacillen aufgefunden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 693 bis 695. [6/10. 93.] Madrid.) PROSKAUER.

Max Edel, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt des Badewassers.* Vf. zeigt, wie in Schwimmbassins und Wannenbädern während des Badens eine starke Vermehrung der Keime stattfindet. Besonders ist dies der Fall innerhalb der beim Baden benutzten Schwämme. (Arch. Hyg. **19**. 225—47. Berlin. Hyg. Inst.) PROSK.

Schild, *Formalin zur Diagnose des Typhusbacillus.* Das Bacterium coli u. ein typhusähnliches Wasserbakterium, welche Vf. neben den Typhusbacillen in einem Brunnenwasser fand, besitzen eine viel gröfsere Widerstandskraft gegen Formalin, als die letzteren. Das Wachstum der Typhusbacillen in neutraler Nährbouillon bleibt schon bei einem Gehalt derselben an Formalin von 1 : 15000 völlig aus, während Bact. coli sich noch bei 1 : 3000 kräftig entwickelt, und das Wasserbakterium noch bei einem solchen von 1 : 6000. Eine mit Formalin im Verhältnis von 1 : 7000 versetzte Bouillon läfst sich zur Diagnostik des Typhusbacillus wohl verwenden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 717—18. [7/11. 93.] Magdeburg.) PROSKAUER.

L. Spiegel, *Über die sogenannte Cholerarotreaktion.* Bei der Choleradiagnose soll nach R. KOCH in zweifelhaften Fällen neben dem Tierversuche die Cholerarotrk. den Ausschlag geben. Die Bezeichnung Cholerarot rührt von BRIEGER her. VIRCHOW

erhielt zuerst in Cholerastühlen auf Zusatz von HNO_3 eine schön rosenrote Färbung, welche POEHL auch in Cholerakulturen beobachtete. Er hielt den Farbstoff für identisch mit einem von BRIEGER in pathologischen Harnen gefundenen Scatolderivat, während BRIEGER ihn für ein Indolderivat ansprach, das nach SALKOWSKI durch Einw. von N_2O_3 auf Indol entsteht. Indol wird nun entweder aus den Eiweifskörpern des Nährbodens der Choleraspirillen oder aus deren eigner Substanz, wie BUCHNER und ARNAUD annehmen, abgespalten. Zur Cholerarotrk., die als Indolrot- oder Nitrosoindolrk. bezeichnet werden kann, eignen sich erfahrungsgemäfs nur Peptonkulturen aus einem Pepton, das mit sicher diagnostizierten Cholerabacillen die Cholerarotrk. liefert. Nicht alle Handelspeptone liefern nach Versa. C. FRÄNKEL's genannte Rk., und nach SCLAVO und BERNHARD FISCHER scheint die Fähigkeit der Cholerabacillen, diese Rk. zu liefern, nicht von vornherein vorhanden zu sein, sondern erst nach längerer Züchtung erworben zu werden. Bis vor kurzem war indes kein anderes ähnlich geformtes Spirillum bekannt, das diese Rk. liefert. HEIDER isolierte nun jüngst aus dem W. des Donaukanals einen dem KOCH'schen Cholerabacillus äufserst ähnlichen Bacillus, der, in Peptonwasser gezüchtet, schon nach 5—6 Stunden die Cholerarotrk. ergiebt. Demnach ist die Abspaltung von Indol und N_2O_3 aus Peptonkulturen keineswegs charakteristisch für die Cholerabacillen. Vf. weist nun darauf hin, dafs bei der Ausführung der Probe gewisse Fehlerquellen zu berücksichtigen sind. Es kann ein Teil der im Pepton vorhandenen Nitrate schon im trockenen Präparate oder beim Sterilisieren der daraus hergestellten Nährlsg. zu Nitrit reduziert sein, so dafs auch ein anderer der Indol produzierenden Organismen die Cholerarotrk. ergeben kann. BRIEGER scheint anzunehmen, dafs zur Erzeugung von Indolrot aus Indol und N_2O_3 die Ggw. von konz. H_2SO_4 nötig sei, was Vf. als unrichtig bezeichnet, da jede stärkere Säure aus Nitriten N_2O_3 frei macht u. bei Ggw. von Indol die Rotfärbung erzeugt. Konz. H_2SO_4 mufs auch in der Nitrat u. Organisches enthaltenden Indollsg. die Rotfärbung hervorbringen. Reinste über Harnstoff destillierte und von N_2O_3 völlig befreite HNO_3 giebt auf Zusatz von konz. H_2SO_4 mit Indollsg. Rotfärbung, welche auch entsteht, wenn über Bao destillierte, von jeder Spur H_2SO_4 befreite rauchende HNO_3 auf Indollsg. einwirkt. Die Indolrk. entsteht dagegen nicht, wenn reine HNO_3 für sich oder im Gemisch mit verd. HNO_3 stundenlang auf Indollsg. reagiert. (Chem.-Ztg. **17**. 1563—64.) HEFELMANN.

N. Bolrow, *Über das Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Wasser.* Es wurde die Dauer der Lebensfähigkeit der Typhus- u. Cholerabacillen, des Vibrio FINKLER und des Staphyloc. pyog. in einem Brunnen, im sterilisierten Brunnenw. und im sterilisierten dest. W. bei Temperaturen von +0,2—2,5° untersucht. Nach den Versa. vermögen genannte Bakterien sich längere oder kürzere Zeit zu erhalten, und zwar die Typhus- und Cholerabacillen am längsten im sterilisierten Brunnenw. (15, resp. 11 Tage). Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen trat im Anfange nicht eine Vermehrung, sondern eine Verminderung der in das W. eingebrachten Keime ein. Der Typhusbacillus war am widerstandsfähigsten gegen niedere Temperaturen; diese Eigenschaft erklärt manche Winterepidemien des Typhus. (Diss. Dorpat 1893; Hyg. Rundsch. **3**. 949—50.) PROSKAUER.

Cavazzani, *Zur Kenntnis der diastatischen Wirkung der Bakterien.* In einem Gemisch von Stärkekleister und Eiweifs wurde durch eine Bakterienart, welche sich auf Stärkekleister rein züchten liefs, Glykosebildung konstatiert; die Bakterienart ähnelte dem *Bacillus maidis*, stellt kurze, von einem Hof umgebene Stäbchen vor, verflüssigt Gelatine u. Eiereiweifs, wächst auf Kartoffeln als schwach grauroter Belag und brachte Milch unter starker Säurebildung zum Gerinnen. In Stärkekleister wird bei Ggw. von Eiweifsstoffen neben Zucker auch Säure gebildet. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. Nr. 18 u. 19; Hyg. Rundsch. **3**. 952—53.) PROSKAUER.

Arthur Dräer, *Untersuchungen über die Wirksamkeit einiger Sozojodolpräparate und des Tribromphenolwismuts den Cholerabacillen gegenüber.* Die Sozojodolpräparate, und zwar vornehmlich das Quecksilbersozojodol, sowie das Sozojodol selbst, besitzen gegenüber den Cholerabacillen starke Desinfektionskraft, ebenso, wenn auch in geringem Grade, das Zink-, Natrium- u. Kaliumsalz. Dagegen entfaltet das Tribromphenolwismut, selbst in doppelt so grofser Menge, wie die übrigen Sozojodolpräparate angewandt, nicht annähernd die Wirksamkeit wie diese. Von Einfluſs auf die Wirksamkeit der verschiedenen Antiseptika ist in hohem Grade die Art des Nährbodens, da zur Desinfektion eines Eiweifsgerinnsel enthaltenden, also den natürlichen Verhältnissen im Darme möglichst angepafsten Nährbodens ein bei weitem gröfserer Zusatz des betreffenden Desinfiziens nötig ist, als zur Vernichtung der Cholerabacillen in klarer Bouillon. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 197—207. Königsb. i/P.)
PROSKAUER.

Adolf Heider, *Vibrio danubicus.* Dieser dem Cholerabacillus ähnliche Vibrio wurde aus dem W. des Wiener Donaukanales isoliert; das W. war einmal einer Stelle entnommen, an welcher der Donaukanal bereits einen grofsen Teil der Wiener Kanäle aufgenommen hatte, und dann zu einer Zeit, in welcher in Wien vereinzelte Cholerafälle vorgekommen waren. Die Isolierung geschah durch Einimpfen von 1 ccm W. in Röhrchen mit Bouillon mit steigendem Alkaligehalte und Überimpfen des Häutchens, das sich nach 24std. Stehen bei Brüttemperatur gebildet hatte, auf frische gleiche Bouillon. Der als besondere Art und verschieden vom Cholerabacillus vom Vf. geschilderte Vibrio danubicus giebt die Nitrosoindolrk., zeigt auf Plattenkulturen grofse Ähnlichkeit mit der echten Cholera und ist sowohl für Meerschweinchen, als auch Tauben pathogen. In letzterer Beziehung teilt er also eine wichtige Eigenschaft mit dem Vibrio METSCHNIKOFF. Der Danubicus unterscheidet sich von beiden genannten Vibrionen nur durch das Verhalten bei der Infektion von Tieren. (Die Art seiner Auffindung und der Ort desselben weisen unzweifelhaft darauf hin, dafs man es hier mit Cholerabacillen zu thun hat. D. Ref.) (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 341—57. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

O. Caro, *Über das Verhalten des Milzbrandbacillus in Milch innerhalb der ersten 24 Stunden.* In nicht sterilisierter, frisch gemolkener Milch findet in den ersten drei Stunden eine Vermehrung, später eine Verminderung der eingebrachten, nicht sporenhaltigen Milzbrandbacillen statt. Ihre Virulenz geht bei 37° in 18, bei 15—16° in 24 Stdn. verloren. Die Sporen entwickeln sich auch noch nach 24 Stdn. üppig, und die daraus gewachsenen Bacillen sind nach dieser Zeit virulent. Die Verminderung der eingesäeten Milzbrandbacillen u. die Abnahme ihrer Virulenz ist auf die steigende Säurebildung in der Milch zurückzuführen, denn in einer mit MgO versetzten Milch, in der während der ersten 24 Stdn. keine Säurebildung beobachtet wurde, fand auch noch nach dieser Zeit eine üppige Vermehrung vollvirulenter Milzbrandbacillen statt. (La Rif. med. 1893. 84; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 398.) PROSKAUER.

Rudolf Abel, *Über die antiseptische Kraft des Ichthyols.* Ichthyolammon und das Ichthyolnatrium sind im stande, bereits in schwachen Lsgg. und in kurzer Zeit die pyogenen Streptokokken und Erysipelstreptokokken abzutöten. Die Wirkung der verschiedenen in den Handel gebrachten Präparate ist ziemlich genau die gleiche. Der Staphylokokkus aureus und albus, der Bac. pyocyaneus, Typhi, Ozaenae, Anthracis und die Choleravibrionea besitzen mehr oder weniger grofse Resistenz gegen Ichthyol, die selbst im Mindestfalle noch so bedeutend ist, dafs reines Ichthyol stundenlang einwirken mufs, um die Organismen in Kulturen zu vernichten. Dasselbe läfst sich also bei Erysipel u. Streptokokkeneiterungen mit Erfolg verwenden, ist aber nicht für die zuletzt genannten Organismen den gebräuchlichen Antisepticis an die Seite stellen. Diphtheriebacillen werden getötet, während ausgebildete Herde schwer beeinflufst

werden. Vf. hält das Präparat zur Prophylaxe gegen Diphtherie für geeignet, und da es auch bei der Behandlung von Typhus gute Dienste geleistet hat, so ist seine Verwendung gegen die in zweiter Linie genannten Bakterienarten ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Es empfiehlt sich, das Ichthyol nur in Substanz oder in 50%ig. Lsg. aufzubewahren und erst vor dem Gebrauche stärkere Verdünnungen anzufertigen. Schwache Lsgg. können pathogene Keime, z. B. Staph. aureus, längere Zeit enthalten, u. man läuft daher Gefahr, durch die Anwendung derselben Infektionen hervorzurufen. Daher muſs man verd. Ichthyol-Lsgg. vor ihrem Gebrauche durch Aufkochen sterilisieren, was sie auch ohne Beeinträchtigung ihrer Wirksamkeit wiederholt vertragen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 413—22. [3/9. 93]. Greifswald. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Robert Burri, *Über einige zum Zwecke der Artcharakterisierung anzuwendende bakteriologische Untersuchungsmethoden nebst Beschreibung von zwei neuen aus Rheinwasser isolierten Bakterien.* Vf. bespricht den Einfluſs der Rk. des Nährbodens auf das Wachstum der Bakterien, mit besonderer Berücksichtigung der Kartoffelkulturen. Seine Verss. lassen es ihm empfehlenswert erscheinen, dem Verhalten der Kulturen auf Kartoffeln ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken und bei Bakterienbeschreibungen nur Wachstumseigentümlichkeiten von solchen Kulturen als charakteristisch hinzustellen, die auf Kartoffeln von dem für die betreffende Art optimalen Alkali-, beziehungsweise Säuregehalt gezüchtet wurden. Als bezeichnendes Beispiel hat er die Cholerabacillen herangezogen. Als weitere Charaktermerkmale soll das Wachstum auf Gelatineplatten und die Alkali- oder Säurebildung festgestellt werden.

Schlieſslich wird ein Bacillus und ein Mikrokokkus aus dem Rheinwasser beschrieben. (Arch. Hyg. **19**. 1—37. STUTZER's Lab. Bonn.) PROSKAUER.

Alois Pick, *Über die Einwirkung von Wein und Bier, sowie von einigen organischen Säuren auf die Cholera- und Typhusbakterien.* In weiterem Verfolg seiner Verss. (**92**. II. 725) zeigt Vf., daſs ein mit Choleravibrionen beladenes W. ohne Schaden genossen werden kann, nachdem es im Verhältnis 1 : 3 mit Wein vermischt mindestens 5 Minuten lang gestanden hat. Eine wesentlich geringere, aber immerhin noch recht anschauliche, desinfektorische Wirksamkeit zeigten auch Biere, welche die Cholerabacillen binnen 5 bis längstens 15 Min. abtöteten. Der A. hat keinen wesentlichen Anteil an der Abtötungskraft des Weines und Bieres, sondern diese kommt fast ausschlieſslich den freien Säuren, bezw. den sauren Salzen zu. Direkte Verss. mit Essigs., Milchs., Weins. und Citronens. zeigten, daſs alle vier in der Konzentration von 2‰ die im W. verteilten Cholerakeime binnen 5 Min. vernichten. Bei 1‰ Säuregehalt werden letztere von den Säuren mit geringem Molekulargewicht in 10 Min., von der Citronens. in 15 Min. getötet. Bei Konzentrationen von 0,5‰ muſste die Einw. mindestens ½ Stde. lang vor sich gehen. Thee- und Kaffeeinfuse als Zusätze zum W. empfehlen sich wegen ihrer geringen Desinfektionskraft nicht, dagegen wohl Essig und Citronensaft.

Typhusbacillen waren weit widerstandsfähiger; schon der unverdünnte Wein muſs auf sie bedeutend länger, als auf die Choleravibrionen einwirken. Bei Verdünnung mit W. (1 : 1) geht die Abtötung unter ½ Stde. nicht von statten. Das Gleiche gilt vom Biere. Kornbranntwein tötete im unverdünnten Zustande frisch aus der Leiche gezüchtete Typhusbacillen binnen 5 Min., mit dem gleichen Vol. W. verdünnt aber nicht mehr innerhalb ½ Sde. Lsgg. von Citronens. in Konzentrationen von 1‰ bis 1% waren im praktischen Betrachte ohne Wirkung; erst 2%ige Lsgg. davon wirkten kräftiger ein. Ameisens. war stärker desinfizierend wie andere Säuren, so daſs Vf.

den Schluſs zieht, daſs die Wirksamkeit der Säuren ihrem Mol.-Gew. umgekehrt proportional ist. (Arch. Hyg. **19**. 51—61. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

Max Neisser, *Über einen neuen Wasser-Vibrio, der die Nitrosoindolreaktion liefert.* Alle bisher bekannten Vibrioarten unterscheiden sich von dem Vibrio der Cholera asiatica unter anderen Merkmalen durch das Fehlen der Nitrosoindolrk., wenn ihre Reinkulturen in Peptonlsg. gezüchtet u. mit verd. reiner Schwefelsäure versetzt werden. Diese Rk. lieferte bisher nur ein tierpathogener Kommabacillus, nämlich der Vibrio METSCHNIKOFF, welcher sich aber durch seine morphologischen Eigenschaften und seine Pathogenität Tauben gegenüber von dem Choleravibrio sicher differenzieren lieſs. Vf. hält also das Eintreten der richtig angestellten Indolrk. für ein sicheres differential diagnostisches Mittel, um den Choleravibrio von allen Wasservibrionen zu unterscheiden. (**93**. II. 88. 90. 92.)

Vf. hat „im filtrierten W. der Stralauer Werke einen Vibrio gefunden, der morphologisch dem Choleravibrio sehr ähnlich ist und unter denselben Bedingungen wie dieser die Indolrk. in gleicher Weise liefert". Diese Entdeckung wurde bei Verss. über den Nachweis von Cholerakeimen in Berliner Leitungsw. gemacht, zu welchem Zwecke eine Wasseraufschwemmung von Choleravibrionen hergestellt wurde. Bei allen diesen Verss. wurden mit Ausnahme eines einzigen die Cholerakeime wiedergefunden; nur bei dem einen erwähnten gelang dies scheinbar nicht, dafür wurde aber der „*Vibrio Berolinensis*" (also in einer der mit Cholerakeimen versetzten Wasserproben, cfr. S. 199 der Abhandlung des Verfassers. D. Referent) aufgefunden. Der neue Vibrio unterscheidet sich nur durch sein langsameres Wachstum auf Nährgelatine und sein schwächeres Verflüssigungsvermögen der letzteren von den Cholerabacillen, giebt jedoch wie diese die Indolrk. und ist tierpathogen. In später entnommenen Wasserproben (die also nicht die Choleraaufschwemmung erhalten hatten), konnte der Vibrio Berolinensis nicht wieder gefunden werden. (Arch. Hyg. **19**. 194—213. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Carl Günther, *Weitere Studien über den Vibrio Berolinensis.* Vf. berichtet über seine Verss., welche die Tierpathogenität des genannten Vibrio feststellen sollten. Derselbe besitzt in seiner Wirkung auf Meerschweinchen bei intraperitonealer Einverleibung eine zum Verwechseln groſse Ähnlichkeit mit den Cholerabacillen (**92**. I. 484). Da der Vibrio Berolinensis sich bei der von KOCH (**98**. II. 88) angegebenen Peptonmethode ebenfalls an der Oberfläche der Peptonröhrchen ansammelt, so giebt Vf. bei Anwendung der Vorkulturmethode zu bedenken: 1. daſs die etwa in den oberflächlichen Flüssigkeitsschichten sich anhäufenden Kommabacillen, welche auf Meerschweinchen giftig wirken und Cholerarotbildner sind, nicht Cholerabakterien zu sein brauchen, und 2. daſs, falls Zellen des Vibrio Berolinensis neben Cholerabakterien in dem zu untersuchenden W. vorhanden sind, der Fall eintreten kann, daſs man dann nur den ersteren, aber nicht den letzteren findet. Es ist also durchaus notwendig, neben der Vorkultur auf peptonhaltigem W. a priori Gelatineplatten anzulegen und aus den oberen Schichten der Vorkulturflüssigkeit Gelatineplatten herzustellen. Durch die Plattenkolonie sei die Diagnose beider eine sichere. (Arch. Hyg. **19**. 214—22. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. Weigmann und **Gg. Zirn**, *Über seifige Milch und über die Herkunft der Bakterien in der Milch.* Die Merkmale der seifigen Milch sind Schaumbildung, Verzögerung der Säuerung, resp. Gerinnung, seifenartiger Geschmack. In seifiger Milch wurde eine Bakterienart gefunden, die in den Plattenkolonien schleimig aussah und einen gelben Farbstoff, welcher sich allmählich über die ganze Kolonie ausbreitet, in der Mitte der Kolonie absonderte. Diese Bakterienart, die noch an anderem Orte beschrieben werden soll, vermochte Milch wieder „seifig" u. „schleimig"

zu machen. Eine zweite Bakterienart machte Milch schwach alkal., wobei sich am Boden ein Nd. von stark weicher und schleimiger Beschaffenheit absetzte, während die darüber stehende Milch sehr dünnflüssig war. Nach längerer Einwirkung dieses Bakteriums wurde der Nd. wieder gel., und die Milch bildete eine dünne, trübe Fl. von schwacher Fluoreszenz. Diese beiden und noch drei andere in seifig gewordener Milch beobachteten Bakterienarten, von denen die letzteren weniger Bedeutung besitzen, wurden in dem als Streu benutzten Stroh wiedergefunden; dasselbe enthielt vornehmlich die erst beschriebene Bakterienart in grofser Menge. Damit war auch der Ursprung der den Milchfehler verursachenden Bakterien entdeckt, denn letztere hafteten am Euter u. kamen auf diese Weise in die Milch. Der Fehler verschwand, als das betr Stroh nicht mehr zur Verwendung gelangte. Eine Besserung des Rahmes der fehlerhaften Milch trat erst ein, als man 6, 8 und sogar 10% einer Reinkultur von Säuerungsbakterien dem Rahme zugesetzt hatte.

In einer anderen seifigen Milchprobe, die aber nicht gerann, wurde stets die ersterwähnte Bakterienspezies aufgefunden; als Ursache für den Fehler ergab sich das Heu. Dieselbe Erscheinung trat bei dem nämlichen Vieh während des Weideganges wieder auf und verschwand, als dieses auf eine andere Koppel gebracht wurde. Hieraus und noch aus einem anderen Falle geht hervor, dafs das Futter von Einfluſs auf die bakteriologische Beschaffenheit der Milch ist, und zwar ist wahrscheinlich der Kot des Futters der Überträger der Bakterien. Das Streuen und Füttern während des Melkens verursacht eine starke Verunreinigung der Luft durch Bakterien und ganz besonders durch Schimmelpilze und ist deshalb zu vermeiden. (Milch-Ztg. **22**. 569—71. Kiel.) PROSKAUER.

L. Grimbert, *Über einige bakteriologische Wasseruntersuchungen.* Vf. beschreibt die bekannten Vorsichtsmafsregeln, welche man bei der Entnahme des W. behufs seiner bakteriologischen Unters. innezuhalten hat; die Zählung der Kolonien nimmt derselbe teils nach der Plattenmethode, teils nach dem MIQUEL'schen Verdünnungsverfahren vor. Um das Bakterium coli von dem Bakterium typhi zu unterscheiden, bediente sich Vf. des von PERÉ (**93**. I. 741) beschriebenen Verf., welches bekanntlich auf der gröfseren Wachstumsenergie der Typhusbacillen in einer 0,1%igen Peptonbouillon beruht. Alsdann werden zur weiteren Diagnose noch die anderen Unterscheidungsmerkmale, wie das Wachstum auf Kartoffeln, die Unfähigkeit des Typhusbacillus, Laktose zu vergären, in Peptonlösung Indol zu erzeugen und Milch zu koagulieren, empfohlen. Vf. führt die Resultate an, die er bei der Untersuchung von Quell- und Brunnenwasser erhalten hat, und die nicht Neues bieten. Im Selterswasser fand er 550 Kolonien pro Kubikzentimeter, im Eis sehr viele Bakterien, darunter auch das Bakterium coli commune. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 393—99. 1/11. 93.) PROSKAUER.

W. Hesse, *Über den Einfluſs der Alkaleszenz des Nährbodens auf das Wachstum der Bakterien.* Vf. hält die von ihm benutzte Methode zur Bestimmung der gasförmigen Stoffwechselprodukte beim Wachstum der Bakterien (**93**. II. 826) u. a. für geeignet, die einzelnen Wachstumsbedingungen einer quantitativen Unters. zu unterziehen. Vf. hat zunächst die Bedeutung des Alkaligehaltes des Nährbodens (Agar-Agar) für den Cholerabacillus untersucht. Der Alkaligehalt betrug 0,28—3,43% Na_2CO_3 + 10aq. Der Zusatz von 0,28 und 0,57% des Carbonates zu Nähragar erwies sich gleich günstig für das Bakterienwachstum, denn jede Vermehrung des Alkalis setzte die CO_2-Abgabe merklich herunter. Auch zeigte es sich an der CO_2-Produktion, wie ungünstig die Herabsetzung der Temperatur auf das Wachstum der Cholerabacillen wirkt. Die Verss. konstatieren noch, dafs bei Brüttemperatur von dem stark alkal. Nähragar recht erhebliche Mengen von O_2 aufgenommen werden, und scheint es, als ob schliefslich eine Sättigung des Nährbodens mit Sauerstoff ein-

trete. An einem Versuch wird ferner gezeigt, daſs 38,4 ccm O_2 zum Aufbau der Bakterien u. zur Bildung anderer durch dieselben bedingter Umsetzungen verbraucht werden. Als der günstigste Alkaligehalt für die Züchtung von Cholerabacillen auf Nähragar dürfte ein Zusatz von 0,1—0,2 ccm krystallisierter Natriumcarbonatlösung (28,6 g in 100 Teile Wasser) zu 25 ccm des Nähragars entsprechend 0,01—0,023% Na_2CO_3 + 10 W. gelten. (Z. Hyg. **15**. 183—91. 30/11. 93. Bakt Inst. im chem. Lab. von W. HEMPEL. Dresden.) PROSKAUER.

Ernst Almquist, *Zur Biologie der Typhusbakterie u. der Escherich'schen Bakterie.* Die Typhusbacillen treten in zwei Formen auf, eine breitere gewöhnliche und eine schmälere; die beiden Formen können in einander übergehen, besitzen aber eine gewisse Konstanz. Die Typusbacillen vermehren sich nicht nur durch Längenwachstum, sondern auch mittels seitlicher Auswüchse. In reinem Sand entwickeln sich diese Bacillen nicht so, wie in gedüngter Erde, und halten sich oftmals nicht lange lebenskräftig; schmale Stäbchen und Degenerationserscheinungen treten in diesem Medium sehr häufig hervor. In Sand, mit gewissem Düngstoff versetzt, hält sich das Typhusbakterium lange am Leben und entwickelt zahlreiche sporenähnliche Bildungen, die zu neuen Stäbchen anwachsen können.

Beim ESCHERICH'schen Bakterium hält Vf. die Sporenbildung nicht für ausgeschlossen, weil keine Endosporen beobachtet sind. Das vom Vf. studierte Bakterium bringt eine Art Sporen hervor. Durch die Schnelligkeit der sporenähnlichen Bildungen glaubt Vf. das ESCHERICH'sche Bakterium von den Typhusbacillen unterscheiden zu können. (Z. Hyg. **15**. 283—90. Stockholm.) PROSKAUER.

Gottstein, *Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes durch Fermente; makroskopische Reaktionen auf Bakterien.* Die Zerlegung von H_2O_2 ist, entgegen der Ansicht BERGENGRUEN nicht allein eine Wirkung lebender Zellen, da Zusätze intensiver Zellgifte, wie Sublimat, Carbolsäure, A., Ä., äther. Öle, Morphium, Chinin's die katalytische Wirkung nicht hindern. Das Nucleïn bewirkt die Spaltung von H_2O_2, denn sobald Hefe, Eiter, Leber u. dgl. mit Pepsinsalzsäure behandelt werden, so erhält man nach dem Filtrieren, Auswaschen mit W., A. und Ä. einen Rückstand, der weder lebende Zellen, noch Fermente enthält, trotzdem aber katalytisch wirkt. Auch Bakterien bewirken eine Zers. des H_2O_2, und man kann dieselbe als makroskopische Rk. zum Nachweis von Bakterien benutzen. Bei W., welches 1000 Keime im Kubikzentimeter enthält, tritt deutliche Gasentwicklung ein. Da ein gutes Filter nicht mehr wie 50—60 Keime pro Kubikzentimeter durchlassen soll, so bietet die Rk. ein Mittel, ein plötzliches Versagen der Filteranlage sofort aufzufinden. (Dtsch. Med. Ztg.; Pharm. Centr.-H. **34**. 674.) PROSKAUER.

E. Guinochet, *Versuche über das Chamberlandfilter.* Man hat den Chamberlandkerzen verschiedene Nachteile zum Vorwurf gemacht, in erster Reihe, daſs nach mehrtägigem Gebrauche aus dem Schlammüberzuge, der sich beim Filtrieren bildet, Bakterien durch die Poren des Filters hindurchzuwachsen vermögen, und daſs durch den angewandten Druck die Mikroorganismen hindurchgepreſst im Filtrate wieder zum Vorschein gelangen. Vf. hat die Chamberlandfilter nach dieser Richtung hin mittels eines von ANDRÉ angegebenen Apparates geprüft. Unter verschiedenem Druck (10—20 m Wassersäule) lieferte das Chamberlandfilter, wenigstens 5 Tage lang, ein „reines Wasser." Selbst nach 10 Tagen kann das W. noch keimfrei sein, u. erst nach 27 Tagen fängt die Keimzahl im Filtrate erheblich zu wachsen an. Vf. stellt als Durchschnitt für die Filtrationsperiode, d. h. innerhalb welcher das Filtrat hinsichtlich seines Keimgehaltes zu Bedenken keine Veranlassung giebt, eine Dauer von 20 Tagen für die Porzellanbougies auf bei einem Drucke von 2 Atmosphären. Die Kerzen können in der Kälte, ohne daſs man sie aus ihren Gestellen herausnimmt, sterilisiert werden; hierzu eignet sich eine Lsg. von Kaliumpermanganat (1 : 1000), welches man durch

Natriumdisulfit wieder entfernen kann. Das Permanganat zerstört zudem die org. Stoffe der Schlammdecke. Man kann täglich eine oberflächliche Reinigung der Kerzen durch Abreiben vornehmen. Wöchentlich soll man die Sterilisation mittels Kaliumpermanganat vornehmen, und nur, wenn das zu filtrierende W. sehr unrein ist, soll man dieselbe öfter wiederholen. Drei- bis viermal jährlich werden außerdem die Kerzen mit einer 5‰ Lsg. von übermangansaurem Kalium und darauf mit einer 5%igen Natriumdisulfitlsg. behandelt. Unter diesen Bedingungen kann man die Kerzen so konservieren, daſs sie stets keimfreies W. liefern. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 399—405. 494—89. Nov. u. Dez. 1893.) PROSKAUER.

A. Chassevant und **Ch. Richet**, *Einfluſs von Mineralgiften auf die Milchsäuregärung*. Bei der Fortsetzung dieser von RICHET (**92**. II. 222) begonnenen Unters. fanden Vff., daſs man bei der Einw. der Metallsalze auf die Milchsäuregärung zwei verschiedene Dosen zu unterscheiden habe. Die eine wirkt auf die Reproduktion u. Vermehrung des Fermentes *(antigenetische Dose)*, die andere verhindert die Aktivität des Fermentes *(antibiotische Dose)*. Vff. haben nun beide Dosen für verschiedene Metalle bestimmt und finden, daſs bei gewissen Metallen (Mg, Pt) die antigenetische Dose dreimal schwächer sein kann als die antibiotische Dose. Bei anderen Metallen (Cu, Hg, Co) fallen beide Dosen zusammen. (C. r. **117**. 673—75. [13/11.* 93.].) SACHSSE.

E. Duclaux, *Die Beziehungen zwischen dem Gärungsprozeſs und dem Selbstverbrennungsprozeſs im Sonnenlicht*. Vor mehreren Jahren (**87**. 265. 1071) hat Vf. gezeigt, daſs Dextrose und Laktose in alkal. Lsg. im Sonnenlichte langsam zu CO_2 und A., wie bei der alkoh. Gärung verbrennen unter Bildung kleiner Mengen von Ameisensäure. Vf. hat nunmehr diese Verss. unter Anwendung von Baryt oder Kalk im kohlensäurefreien Raume fortgesetzt. Die Fll. bräunen sich hierbei, werden aber im Laufe der Zeit, wenn genügend Alkali vorhanden ist, wieder hell. Die äuſseren Erscheinungen sind dieselben, gleichviel ob Alkali oder alkal. Erden angewandt sind, die Produkte sind aber verschieden, denn mit alkal. Erden bildet sich kein A. mehr, sondern Milchsäure. Da Milchsäure selbst bei Ggw. von Kali durch Verbrennung im Sonnenlichte A. liefern kann, so glaubt Vf., daſs der Zucker bei Verwendung jeden Alkalis Milchsäure giebt, die dann bei Kali in A. übergeht, bei Baryt aber nicht. Die Menge der auf diese Weise gebildeten Milchsäure beträgt ungefähr 50% des Zuckers. Es giebt Milchsäurefermente, die nicht so groſse Mengen Milchsäure geben. Die Analogie mit der Milchsäuregärung wird noch vollkommener dadurch, daſs sich auch CO_2 entwickelt und bemerkenswerte Mengen Essigsäure. Vf. stellt eine Arbeit von KAYSER in Aussicht, die zeigen wird, daſs es niemals Milchsäuregärung ohne gleichzeitige Essigsäuregärung giebt.

In derselben Arbeit von KAYSER wird sich auch zeigen, daſs die verschiedenen Milchsäurefermente bald Rechts-, bald Links-, bald inaktive Milchsäure geben. Die Verbrennung im Sonnenlichte hat ähnliche Resultate, nur scheint das Drehungsvermögen der Milchsäure abhängig von dem Drehungsvermögen des angewandten Zuckers zu sein. So liefert die Maltose Rechtsmilchsäure und ein nach links ablenkendes Zinklaktat, die Lävulose giebt Linksmilchsäure und ein Rechtszinklaktat, der Invertzucker liefert inaktive Milchsäure, die wahrscheinlich ein Gemisch von Rechts- und Linksmilchsäure ist. Doch kann die Wirkung des Sonnenlichtes auch weitergehen. So enthält die Rechtsmilchsäure aus Maltose stets eine gewisse Menge inaktiver Milchsäure, obwohl die Maltose rein war. Es bleibt noch zu untersuchen, ob die Säure inaktiv durch Kompensation, oder ob sie eine von Natur aus inaktive Milchsäure ist, die in der Milchsäurereihe noch fehlt, die es aber unzweifelhaft noch geben muſs.

Solange der Rohrzucker nicht invertiert ist, widersteht er auch der Verbrennung im Sonnenlichte, ebenso wie er auch für eine groſse Anzahl Zuckerfermente unangreifbar ist. (Annales de l'Institut Pasteur; Wchschr. Brau. **10**. 1329—30.) SACHSSE.

E. von Sommaruga, *Über Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen.* In einer früheren Arbeit (**92.** II. 722) hat der Verfasrer dargethan, dafs eine gröfsere Zahl von Bakterienarten unsere gewöhnlichen Nährböden (Bouillon, Gelatine und Agar) derart ausnutzt, dafs nach längerem Wachstume eine Erhöhung der zu Anfang der Verss. festgestellten Alkaleszenz, somit die überwiegende Bildung von alkal. Stoffwechselprodukten nachweisbar war. In der vorliegenden Arbeit wird über ähnliche Verss. berichtet, bei denen dieselben Nährböden, jedoch unter Zusatz von Glycerin, benutzt worden sind. Hierbei ging Vf. von der Überlegung aus, dafs entweder die Kultur gewisser Bakterienarten an die Ggw. von Glycerin im toten Nährsubstrate direkt geknüpft ist, oder dafs besonders gewisse pathogene Arten auf glycerinhaltigen Nährböden relativ besser gedeihen, als auf glycerinfreien. Da aufserdem über die Ausnutzung des Glycerins als Nährsubstanz keine direkten Versuche vorliegen, so glaubt Vf., aus den seinigen, die sich auf den Nachweis einer verstärkten Acidität, bezw. Alkalinität des glycerinhaltigen Nährbodens nach vollendetem Wachstum der Bakterien gegenüber dem sterilen Ausgangsprod. beziehen, bereits gewisse Schlüsse ziehen zu dürfen.

Die Nährböden (Bouillon aus 1 kg Fleisch pro Liter, 10 g Pepton u. 5 g Kochsalz, Nährgelatine aus solcher Bouillon mit 10% Gelatine und 1½%ige Nähragar) enthielten stets 5% Glycerin. Als Indikator diente wss. Rosolsäurelsg., mit der auf schwach alkal. Rk. titriert wurde. Von 19 verschiedenen Bakterienspezies hatten 16 aus dem Glycerin — neben den alkal. Stoffwechselprodd. — so viel Säure produziert, dafs zum Schlusse der Verss. saure, teilweise sogar stark saure Rk. der Nährböden nachweisbar war. Da nur titrimetrisch die freie Säure bestimmt wurde, nicht aber auch die, welche von den alkal. Stoffwechselprodd. gebunden ist, so mufs die Menge der überhaupt gebildeten Säure noch gröfser sein, als die ermittelte. Die auf den Glycerinböden produzierten Säuremengen sind ferner viel gröfser, als die von Petruschky (**90.** I. 433) auf Lackmusmolke beobachteten, was aus folgenden Zahlen hervorgeht (für 100 ccm Nährboden verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge):

	Molke	Glycerin-bouillon	Glycerin-gelatine	Glycerin-Agar
Bei Cholerabacillen	—	12,5—21,1	9,2—15,1	11,0—18,3
„ Metschnikoff-Spir.	—	2,0—10,7	0,5— 9,3	8,3—12,5
„ Bac. Emmerich	7—8	20,0—22,7	50,2—60,1	27,0—36,2
„ Bac. Typhi	2—3	14,9—16,5	18,0—48,4	29,5—30,5
„ Bac. Brieger	12—13	20,5—26,9	26,2—29,4	20,5—36,7
„ Bac. Friedländer	3—4	15,7—26,5	13,8—15,8	12,0—22,3
„ Kapselbac. Pfeiffer	12—13	20,2—30,7	0 —33,5	6,5— 8,5
„ Mikroc. tetragenus	1—2	7,5—11,9	33,5—54,4	19,5—30,4
„ Bac. subtil.	—	7,2—16,5	18,3—20,8	11,5
„ Milchsäurebac.	17—18	18,0—29,4	33,0—41,1	10,4—27,5

Zu den Alkalibildnern zählen der Bac. pyocyanus, ein trommelschlägelförmiger Bacillus und weifse Hefe.

Wichtig ist es, dafs selbst die stark sauer gewordenen Kulturen nur ausnahmsweise abgestorben waren, worunter sich niemals die Cholerabacillen befanden. Die Natur der Säure ist nicht festgestellt worden, doch weist Vf. auf seine früheren Versuche (l. c.) hin, nach denen von 16 Säurebildnern alle, mit Ausnahme von Milzbrand und Tetragenus, in Rosolsäure enthaltenden Nährboden Reduktionsvermögen erkennen liefsen. Unsere Ansichten über den schädigenden Einflufs freier Säuren auf Mikroorganismen müssen daher wesentliche Einschränkungen erfahren. Vf. beschäftigt sich augenblicklich noch mit der Säurebildung von Cholerabacillen verschiedenen Ursprungs. (Z. Hyg. **15.** 291—307. 30/10. [25/7.] 93. Wien.) Proskauer.

Carl Fränkel und **Ernst Klipstein**, *Versuche über das Verhalten der Cholera- und Typhusbakterien im Torfmull.* Die Verss. entstanden, wie die von STUTZER und BURRI (**93**. II. 767), auf Veranlassung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft u. sollten feststellen, „ob die Zwischenstreu von Torfmull im stande ist, die Abtötung der in Fäkalien enthaltenen Keime ansteckender Krankheiten, speziell der Cholera u. des Typhus, sicher zu bewirken; ob ferner in dieser Beziehung ein Unterschied im Torfmull je nach seiner Herkunft und Beschaffenheit bestehe und ob schliefslich die Sicherheit der Abtötung dieser Krankheitskeime vermehrt, bezw. beschleunigt werde durch einen Zusatz von Stoffen zum Torfmull, welche dem Wachstum der Kulturpflanzen mindestens nicht schädlich, wenn möglich, sogar nützlich sind."

Torf enthält an und für sich sehr geringe Mengen von Mikroorganismen, meist Schimmelpilze, so dafs es möglich war, selbst mit nicht vorher sterilisiertem Torf die Verss. anzustellen. Nicht sterilisierte u. vorher sterilisierter Torf lieferten im übrigen in bakteriologischer Beziehung die gleichen Resultate. Die beiden Arten von Torfmull, die Vff. benutzen, hatten eine Acidität von 19,6, bezw. 12,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkali pro 100 g. Der Torfmull wurde mit einer Aufschwemmung von Cholerakulturen (von Agar abgekratzt) in destilliertem W. imprägniert. Nach durchschnittlich $2^1/_2$, höchstens 4—5 Stdn. fand schon eine sichere Abtötung, nach $^1/_2$- oder 1-stünd. Einw. des Torfmulls eine erhebliche Schwächung und Schädigung der Kommabacillen, wie sie in dem Ausbleiben des Wachstums auf der Gelatineplatte zum Ausdruck gelangt, regelmäfsig statt. Ist der Torfmull mit Urin gemengt, so trat auch hier je nach der Rk. des verwendeten Urins eine schädigende Einwirkung auf die Mikroorganismen ein. Die Choleravibrionen können sich indessen in einem solchen Gemenge bis zu 14 Tagen lebensfähig erhalten, gehen in der Regel jedoch nach höchstens einer Woche und unter besonderen Umständen (stark saurer Urin) sogar schon nach einem Tage zu Grunde. Ähnlich liegen die Resultate bei Gemengen von Torf mit Fäzes und Urin. Auch hierin können sich die Cholerabacillen eine verschieden lange Reihe von Tagen, je nach der wechselnden Rk. u. der sonstigen Beschaffenheit der Zwischenträger lebend erhalten.

Als Zusätze zum Torfmull kamen Kainit u. der Superphosphatgips in Betracht. Von diesen beiden Präparaten liefs der Kainit allem in $^1/_2$—10%ig. Lsgg. überhaupt keinen Einfluſs auf die Lebensfähigkeit der Cholerabakterien erkennen, während sich Superphosphat als solches u. als Superphosphatgips als sehr wirksam erwies u. die Mikroorganismen schon in 0.5-, bezw. 1%ig. Lsg. binnen wenigen Min. abtötete. Diesem Ergebnis entsprachen auch die Verss. mit Gemengen von Kainit, bezw. Superphosphat mit Torfmull, Fäkalien u. Urin; durch Zusatz des Superphosphates zum Torf wurde schon nach 5 Tagen eine Abtötung der Choleravibrionen bewirkt (ohne Superphosphat war sie erst nach 11 Tagen vollendet).

Diese Wirkung des Torfmulls beruht, wie Verss. mit den sauren Torfextrakten bewiesen, auf dem Säuregehalt desselben; daher wird auch die keimtötende Kraft durch Zusatz saurer Präparate bedeutend erhöht. Kalkzusatz verringert diese Fähigkeit, Schwefelsäurezusatz vermehrt sie ganz bedeutend. Ein mit H_2SO_4 (2 Teile 60%ig. Säure und 10 Teile W. auf 100 Teile) versetzter Torf (von der Aktienges. FEDOR WOLFF & Co. in Helenaveen) desinfizierte schon in weniger als 5 Stunden Cholerastuhl.

Die Einwirkung des Torfmulls auf Typhusbacillen war zwar auch erkennbar, aber doch verhältnismäfsig nur geringfügig. Während sich diese Keime in saurem Urin und in W. länger als 56 Tage lebensfähig erhielten, gingen sie in Berührung mit Torfmull nach 7—10 Tagen zu Grunde. Superphosphatzusatz (2 Torf: 1 Superphosphat) setzte die Lebensdauer auf 3 Stunden und bei gleichzeitiger Ggw. von Urin auf 1 Tag herab. Kainit war wieder indifferent. Torf mit Fäzes allein vernichtete Typhusbacillen in 4 Tagen, mit Fäzes und Urin noch nicht nach 30 Tagen,

Torf mit Stuhl und Superphosphat brachte sie in 30 Minuten und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Urin nach 4—8 Tagen zum Absterben. Schwefelsäurezusatz steigerte die Desinfektionskraft wieder ganz bedeutend. (Z. Hyg. **15**. 333—58. Hyg. Institut. Marburg.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

B. Frank, *Assimilation des freien Stickstoffs durch die Pflanzen.* Die hier ausgesprochenen Ansichten des Vfs. sind zum Teil schon früher (vgl. **92**. I. 485) von demselben ausgesprochen worden. Die Leguminosen können auch dann freien N assimilieren, wenn sie sich nicht in Symbiose mit dem Knöllchenpilze befinden. Getrennt von der Pflanze vermehrt sich dieser Pilz nur höchst unbedeutend, wenn ihm der N nur in elementarer Form geboten wird, während er sich kräftig entwickelt, wenn ihm eine organische N-Verb., z. B. Asparagin, zur Verfügung steht. Vf. weist ferner nach, daſs die Menge von gebundenem N, welche in den Wurzelknöllchen angesammelt wird, nicht entfernt ausreicht, um diejenigen N-Mengen zu liefern, die die reife Leguminose auch auf N-freiem Boden, zuletzt in ihren Samen u. in den übrigen Teilen ihres Körpers gewonnen hat. Auſser den Leguminosen können auch zahlreiche andere Gewächse (Pilze, Algen, Moose, auch Phanerogamen) N assimilieren, die weder Wurzelknöllchen besitzen, noch auch anderweitig mit Pilzen im symbiontischen Verhältnis stehen. Die mit der Düngung dem Boden zugeführte Nitratmenge kommt denn auch diesen Pflanzen nur zum Teil zugute. Die günstige Wirkung, die die N-Düngung unstreitig auf die Pflanze hat, beruht in erster Linie darauf, daſs durch die N-Aufnahme das Wachstum der Wurzeln gefördert wird, wodurch dann indirekt auch eine günstige Wirkung auf die Entwickelung der oberirdischen Teile ausgeübt wird. (Bot. Ztg. **51**. 139; Chem. Ztg. Rep. **17**. 320. 9/12. 93.) SACHSSE.

H. Jumelle, *Physiologische Untersuchungen über die Flechten.* Die Flechten sind in bezug auf ihren Kohlenstoffbedarf von ihrem Substrat unabhängig u. entnehmen demselben nur N und Aschenbestandteile. Sogar bei den heteromeren Flechten, wo der Pilz überwiegt, wird die Zers. der CO_2 von der Bildung der CO_2 nicht erreicht, so daſs am Lichte O-Entwickelung beobachtet wird. Die Intensität der C-Assimilation ist je nach der Art verschieden. Blattflechten entwickeln auch im diffusen Lichte O, Strauchflechten nur im direkten Sonnenlichte. Bei sämtlichen untersuchten Kryptogamen ist die Intensität des Gasaustausches (Atmung und Assimilation) von dem Wassergehalte der Pflanze abhängig. Das Optimum des Wassergehaltes in dieser Beziehung fällt nicht immer mit dem Maximum zusammen. Die Flechten können Temperaturgraden widerstehen, die für die Phanerogamen meist tötlich sind. Während bei diesen der Gasaustausch bei 50° nach 10 Minuten endgültig erlischt, war bei den untersuchten Flechten bei 45° nach 3 Tagen, bei 50° nach 15 Stunden, bei 60° nach 5 Stunden die Atmung noch nachweisbar. Die Assimilation erlischt dagegen meist nach einem Tage bei 45°, nach 3 Stunden bei 50°, nach $^1/_2$ Stunde bei 60°. Vf. schlieſst daraus, daſs die Zerstörung der Alge eher eintritt, als die des Pilzes. Die Aussichten der grünen Zelle auf Fortexistenz sind geringer, als die des Pilzes. Die Widerstandsfähigkeit der Flechten gegen niedere Temperatur hängt nicht von ihrem Wassergehalte ab. Nasse Flechten konnten einer Temperatur von —40° ebenso gut widerstehen, wie trockene. Bei den feuchtgehaltenen Exemplaren war die Atmung noch bei —20°, aber nicht mehr bei tieferen Graden nachweisbar, während die Zers. der CO_2 noch bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet. Das Gleiche gilt von den untersuchten Nadelhölzern (Pinus Abies, Juniperus communis). Die CO_2-Assimilation, die früher nie unter 0° beobachtet worden war, vermag demnach noch bei intensivster Kälte fortzudauern. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 812.—14. Dez. 1893.) SACHSSE.

Th. Schlösing fils, *Austausch von Kohlensäure u. Sauerstoff zwischen Pflanze und Atmosphäre.* Die Verss. wurden in geschlossenen Gefäfsen angestellt. Der Boden bestand aus Quarzsand mit Nährstoffsalzen, der sterilisiert war. Die ein- und austretenden Gase wurden genau gemessen. Die Zus. der inneren Atmosphäre wurde häufig kontrolliert und durch Einführung von CO_2 oder Absorption von O auf die richtigen Grenzen gebracht. Die Absorption des O erfolgte durch reines Kupfer, das in einer kleinen Röhre erhitzt wurde, und dessen Gewichtsvermehrung dabei den O ergab. Ein Parallelversuch ohne Pflanze gestattete, eine kleine Korrektion an den Resultaten anzubringen, die der Einfluſs des Bodens auf die Gase nötig machte. Zu den Verss. wurde Lein, weiſser Senf u. Zwergerbse benutzt. Nach Ausführung der angedeuteten Korrekturen waren:

	Lein	Erbse	Senf	Senf
CO_2 verschwunden	1397,0 ccm	802,8 ccm	2836,1 ccm	3124,0 ccm
O entwickelt	1550,7 „	848,2 „	3262,9 „	3559,5 „
$CO_2 : O$	0,90 „	0,95 „	0,87 „	0,88 „

Zur Kontrolle stellte Vf. die Bilanz des Kohlenstoffs fest, d. h. er bestimmte den ganzen C, der als Samenkorn, mit dem Boden und mit der CO_2 eingeführt, und den C, der mit der Pflanze, mit dem Boden und mit der übriggebliebenen CO_2 ausgeführt wurde. Bei dem Vers. mit der Erbse ergab sich fast vollständige Übereinstimmung (1088,8 mg C eingeführt, 1090,3 mg ausgeführt), bei den Verss. mit Lein u. weiſsem Senf zeigte sich dagegen ein kleiner Verlust an Kohlenstoff, den Vf. durch eine Absorption der CO_2 durch das sehr alkal. Glas der Gefäfse erklären möchte. Der Verlust ist indes so unbedeutend, daſs dadurch das oben gegebene Verältnis $CO_2 : O$ nicht wesentlich geändert wird. (C. r. **117**. 756—59. [27/11.* 93.].) SACHSSE.

Th. Schlösing fils, *Austausch von Kohlensäure u. Sauerstoff zwischen Pflanze und Atmosphäre.* Vf. hat seine oben geschilderten Verss. mit Algen wiederholt, wobei diesmal andere Glasgefäfse angewandt wurden. Die Resultate waren:

CO_2 verschwunden	O entwickelt	$CO_2 : O$
411,5	532,4	0,77.

Der freie N der Atmosphäre wurde vollständig wiedergefunden, was hervorgehoben werden muſs, weil unter den Algen stickstofffixierende sein konnten. Die Aufstellung der Kohlenstoffbilanz ergab ein Manko von nur 8,7 mg C, nach dessen Berücksichtigung das Verhältnis $CO_2 : O$ auf 0,74 sinkt. (C. r. **117**. 813—16. [4/12.* 93.].) SACHSSE.

Léon Guignard, *Lokalisierung der aktiven Substanzen bei den Limnanthaceen.* Schon CHATIN hat aus Limnanthes Douglasii ein dem Allylsenföl ähnliches Öl dargestellt. Vf. hat gefunden, daſs auch dieses Öl nicht in der Pflanze präexistiert, sondern daſs es erst durch Einw. eines Fermentes auf ein Glykosid entsteht, das in besonderen Zellen, die in allen Organen vorhanden sind, enthalten ist. (C. r. **117**. 751—53. [27/11.* 93.].) SACHSSE.

L. Braemer, *Lokalisierung der aktiven Substanzen bei den Cucurbitaceen.* Unter diesen Substanzen sind *Bryonin*, *Colocynthin* und *Elaterin* chemisch u. therapeutisch am besten untersucht. Vf. hat versucht, das Vorkommen dieser Stoffe in Bryonia dioica, Citrullus Colocynthis und Ekbalium Elaterium mikrochemisch zu verfolgen. Die Farbenreaktionen des Bryonins, Colocynthins und Elaterins mit reiner Schwefelsäure, Phenolschwefelsäure, Ammoniummolybdat oder Vanadat und mit Silbernitrat erl an en, das Auftreten dieser drei Stoffe in bestimmten Zellen nachzuweisen. (C. r. **117**. 753—54. [27/11.* 93.].) SACHSSE.

Léon Guignard, *Lokalisierung der aktiven Substanzen bei den Resedaceen.* Vf. zeigt, daſs man bei den einheimischen Resedaceen sowohl in der Wurzel, als in dem

Stamm und in den Blättern gut charakterisierte Myrosinzellen findet. In dem reifen Samenkorn lassen sie sich nicht beobachten, obwohl der Vers. die Ggw. des Fermentes darthut. Das Glykosid findet sich namentlich in der Wurzel. Was das Öl anlangt (ein S- und N-haltiges Öl, das mit dem Senföl identisch zu sein scheint), so präexistiert es ebensowenig bei den Resedaceen wie bei anderen Familien. Die Abhandlung richtet sich zum Teil gegen die Arbeit von W. SPATZIER, über die **93**. II. 1064 berichtet wurde. (C. r. **117**. 861—63. [11/12.* 93.].) SACHSSE.

Rich. Otto, *Die Aufnahme und Speicherung von Kupfer durch die Pflanzenwurzel.* Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs die Pflanzen in kupfersulfathaltigem W. geschädigt werden, wobei das Wurzelsystem eine ganz abnorme Ausbildung erfährt, und ebenso die oberirdischen Teile. Andererseits ergeben die Verss., dafs die Pflanzen (Bohnen, Mais, Erbsen) selbst bei langem Verweilen ihrer Wurzeln in einer verhältnismäfsig konz. Cu-Sulfatlsg. so gut wie gar kein Cu aufgenommen haben. Es erscheinen demnach die Resultate von PICHI höchst unwahrscheinlich, welcher nach Zuführung sowohl von gelöstem als auch von gepulvertem Cu-Sulfat durch die Wurzeln bei den betreffenden Pflanzen Krystalle von Kupfervitriol im Inneren der Mesophyllzellen, namentlich in der Nähe der Mittelrippen, mikroskopisch gefunden haben will. (Naturw. Wchschr. **8**. 565—67. 17/12. 93.) SACHSSE.

Ad. Loewy, *Methodik der Bluttitration.* Die Unsicherheit der am deckfarbigen Blute gewonnenen Titrierergebnisse ist durch die Langsamkeit bedingt, mit der das Alkali der Blutkörperchen den Titriersäuren zugänglich wird. Bei der eigentümlichen Art der Bindung der Alkalien in den Blutkörperchen wird diese Langsamkeit erhöht durch niedere Temperatur, auch unzulängliche Mischung zwischen den Blutelementen und der zugesetzten Titriersäure ist darauf von erheblichem Einfluſs. Höhere Temperatur, besonders Körpertemperatur; und innige Durchmischung beschleunigen den Ausgleich u. ergeben Resultate, die denen nach der Zerstörung der Blutkörperchen gleich werden. Die Alkaleszenzwerte, die man bei der Titration lackfarbigen Blutes erhält, und mit denen die des deckfarbigen, langsam titrierten, auf ungefähr Körpertemperatur erwärmten übereinstimmen, sind sehr hohe; sie sind so bedeutend, dafs sie durch das in anorganischen Verbb. im Blute enthaltene Alkali nicht erklärt werden können. Man ist vielmehr zu der Annahme genötigt, dafs durch die Titriersäure Alkali noch aus anderen Verbb. frei gemacht wird. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1893. 555—56. 15/12. [9/6.*].) SACHSSE.

N. Zuntz, *Die Natur und die Bindung der Basen und Säuren im Blute.* Die Verss. von LOEWY (s. das vorst. Ref.) zeigen, dafs bei erhaltenen Blutkörperchen eine zugesetzte Säure nur sehr allmählich von den basischen Affinitäten derselben gebunden wird. Ähnliche, aber bis jetzt noch nicht publizierte Beobachtungen hat auch, wie Vf. mitteilt, vor Jahren LEHMANN gemacht. Aus diesen Verss. folgt, dafs Kohlensäure, noch mehr aber stärkere Säuren, wie Weinsäure, durch längere Einw. erst organische, basisch reagierende Substanzen frei machen. Wie weit man die bei der Absättigung der dem Blute zugesetzten Säuren wirksamen Affinitäten als präformiert anzusehen hat, wie weit sie erst bei der Einw. der Säure durch Dissociation entstehen, läfst sich nicht scharf entscheiden; dafs aber eine solche Entstehung vorher latenter basischer Affinitäten stattfindet, zeigt der Erfolg der von LEHMANN studierten längeren Einw. von CO_2. Vf. berichtet ferner noch über Verss., die er gemeinsam mit LOEWY unternommen hat, um die Vorgänge des Stoffaustausches zwischen Blut und Gewebe zu erläutern. Da eine kurze Zusammenfassung der Resultate hierbei nicht thunlich ist, mufs auf das Original verwiesen werden. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1893. 556—59. 15/12. [9/6.*].) SACHSSE.

D. Rywosch, *Über das Verhalten der Schweinegalle gegen neutrale Salze bei Gegenwart von taurocholsaurem oder glykocholsaurem Natron.* Bei Verss., Galle des

Schweines neben der des Hundes oder Rindes nachzuweisen, fand Vf., daſs bei solchen Mischungen die Schweinegalle durch neutrale Salze oft nicht gefällt werden konnte. Dieses Verhalten hängt lediglich von den Mengenverhältnissen der betr. Gallen untereinander ab. Zur näheren Unters. dieser Verhältnisse stellte Vf. das α-hyoglykocholsaure Natrium (Nädelchen, resp. weiſse seidenglzd. M. in Übereinstimmung m. JOLIN) durch wiederholtes Fällen der wss. Lsg. des Gallenauszuges (alkoh.) mit konz. Na_2SO_4-Lsg. dar, welches nach JOLIN die Fällbarkeit der Schweinegalle durch neutrale Salze bedingt. Beim tropfenweisen Zusatz einer konz. Na_2SO_4-Lsg. zu einer Mischung dieses α-Natriumsalzes (nach JOLIN's Vorgang so genannt) mit taurocholsaurem oder glykocholsaurem Natrium entsteht eine leichte, bald verschwindende Trübung, und hängt es von dem Mengenverhältnis der gallensauren Salze ab, ob beim weiteren Zusatz von Na_2SO_4-Lsg. eine bleibende Trübung, resp. Fällung eintritt. Reine α-Natriumsalzlsg. läſst sich durch konz. Na_2SO_4-Lsg. vollständig fällen, z. B. 1,5 ccm 2%ig. α-Natriumsalzlsg. mit 0,6 ccm Na_2SO_4-Lsg. Bei Ggw. von taurocholsaurem Natrium ist die Fällung des α-Natriumsalzes nicht mehr quantitativ, auch wenn man Na_2SO_4-Lsg. sehr reichlich zusetzt, wodurch, wie sich zeigte, die Lösungsfähigkeit des Natriumsalzes herabgesetzt wird.

Bei Erhöhung der Menge des taurocholsauren Natriums im Verhältnis zu dem α-Natriumsalz braucht man zu einer bleibenden Trübung, resp. Fällung immer mehr Na_2SO_4-Lsg., und bei dem Verhältnis des taurocholsauren Natriums zu α-Natriumsalz wie 2 : 1 entsteht selbst bei Zusatz einer zehnfachen Menge des sonst nötigen Quantums konz. Na_2SO_4-Lsg. keine Trübung, resp. Fällung mehr.

Bei Mischungen von 1 ccm 2%ig. α-Natrimsalzlsg. und taurocholsaurem Natrium in den Verhältnissen 3 : 4, 4 : 5, 5 : 6, 1 : 1, 1,5 : 1 waren bei Zusatz von 8—10 ccm Na_2SO_4-Lsg. in abnehmender Menge noch Ndd. entstanden.

Dieses konstante Verhalten läſst sich zur quantitativen Bestimmung des taurocholsauren Natriums verwenden.

Versuch: Abgewogen: 0,056 g taurocholsaures Natrium gelöst in 4 ccm W. Hiervon waren 0,7 ccm nötig, um 0,5 ccm einer 1%ig. α-Natriumsalzlsg. bei reichlichem Zusatz (20 ccm) von konz. Na_2SO_4-Lsg. in Lösung zu erhalten. 0,7 ccm der Lsg. müssen nach obigem das Doppelte an taurocholsaurem Natrium als 0,5 ccm der 1%ig. Lsg. an α-Natriumsalz, also 0,01 g enthalten, und demnach ergeben sich in 4 ccm = 0,057 g statt 0,056 g taurocholsaures Natrium.

Auch eine Bestimmung des taurocholsauren Natriums in der Hundegalle nach gleicher Methode stimmte ziemlich gut mit den anderen quantitativen Methoden.

Das glykocholsaure Natron verhält sich wie das taurocholsaure, nur löst es etwas energischer: glykocholsaures Natrium : α-Natriumsalz = 14 : 8 bis 7,5.

Vf. untersuchte auch das Verhalten von NaCl, Na_2CO_3 und $MgSO_4$ als Fällungsmittel und fand, daſs bei diesen Salzen nur die Mengenverhältnisse, bei welchen eine Fällung nicht mehr eintritt, andere sind, als bei Na_2SO_4. Das Chlornatrium fällt z. B. das α-Natriumsalz bedeutend energischer, als Na_2SO_4.

Es läſst sich vielleicht auf diesem Wege eine Methode ausfindig machen, um das glykocholsaure Natrium und das taurocholsaure Natrium quantitativ in Gallenmengen zu bestimmen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 521—25. 14/11. [12/11.] 93. Wien. Chem. Lab. d. Polyklinik Prof. J. MAUTHNER.) WACHTER.

Guiseppe Dagnini, *Untersuchung der Galle auf Chlor*. Der Chlorgehalt ist sehr verschieden und schwankt bei dem Hunde zwischen 0,034—0,117%, bei dem Schwein zwischen 0,086—0,194% und bei dem Ochsen zwischen 0,151—0,219%. Von Einfluſs auf den Chlorgehalt der Galle ist der des zirkulierenden Blutes. (Annali Chim. Farm. **18**. 281—93.) SACHSSE.

Ad. Schmidt, *Farbenreaktionen des Auswurfs.* Vf. fand, daſs, wenn man Schnitte durch verschiedene gehärtete Sputumarten in der gleichen Farbmischung (EHRLICH'sche Lsg.) färbt, dieselben verschiedene Farbentöne annehmen, deren Extreme rot bei pneumonischen und grün, bezw. grünblau bei bronchitischen Sputis waren. Die Farbenunterschiede betreffen nicht die Zellen und ihre Bestandteile, sondern nur die strukturlose Zwischensubstanz, die aber in diesen Sputumarten die Hauptmasse ausmacht. Hierbei giebt der mehr oder minder groſse Mucingehalt den Ausschlag. Es ist bekannt, daſs das pneumonische Sputum (abgesehen vom serösen Sputum) den gröſsten Gehalt an Eiweiſs u. den geringsten Mucingehalt aufweist, während andererseits das bronchitische Sputum, besonders die zähe Form, sehr wenig Eiweiſs, aber viel Mucin enthält. Während aber das Eiweiſs das Fuchsin aus der EHRLICH'schen Mischung auswählt, zieht das Mucin das Methylgrün vor. (Du BOIS-REYMOND's Arch. 1893. 552—54. 15/12. [5/5.*].) SACHSSE.

Lilienfeld, *Farbenreaktionen des Mucins.* In dem EHRLICH'schen Gemisch färbt sich das Mucin in der That grün, also mit dem basischen Farbstoff (Methylgrün). Vf. fand auch eine Mucin- und Nucleïnstoffe scharf unterscheidende Elektionsfärbung. Wenn man nämlich Mucin in die BENDA'sche Mischung (Lichtgrün S und Safranin) bringt, so reiſst es den sauren Farbstoff an sich u. färbt sich wieder grün, während sich Nucleïne darin rot färben. Aus dieser regellosen Farbstoffwahl möchte Vf. schlieſsen, daſs es sich bei der Mucinfärbung nicht um chemische Erscheinungen handelt, um so mehr, als sich hierbei der Farbstoff durch lange Behandlung mit W. zum groſsen Teile auswaschen läſst. Vf. hat bei seinen Versuchen Mucin aus der Achillessehne des Rindes benutzt. (Du BOIS-REYMOND's Arch. 1893. 554. 15/12. [5/5.*].) SACHSSE.

J. L. W. Thudichum, *Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Harn in Gegenwart von Alkali. Bildung von Benzoylderivaten von Urochrom.* Harn wird mit Natronlauge stark alkal. gemacht, von den Phosphaten filtriert, und zu je einem Liter werden 50 ccm Benzoylchlorid gesetzt. Die Mischung wird gekühlt, lebhaft umgerührt, und es wird darauf geachtet, daſs die alkal. Rk. nicht verschwindet. Es scheidet sich ein gelbweiser, halbfester Nd. aus, der durch Extraktion mit A. in eine ölige, in k. A. l. Substanz, einen festen in h. A. l. Körper und eine geringe Menge eines in h. A. unl. Stoffes zerlegt wird. Das Öl und die festen Substanzen sind wahrscheinlich Gemische verschiedener Benzoylderivate des *Urochroms*, des normalen Farbstoffes des Harns und von verschiedenen im Harn enthaltenen Alkoholen. Die gemischten, festen Verbb. enthalten 58,9 und 63,3% C, 5% H und 3—1,5% N; daraus folgt, daſs diese Substanzen Gemische von Polybenzoylderivaten sind, da Urochrom 12% Stickstoff enthält.

Die festen Benzoylderivate können durch Eindampfen der h., alkoh. Lsg. zur fraktionierten Krystallisation gebracht werden. Es werden dabei isoliert ein in h. Weingeist unl. Körper („unl. Ester"), in k. Weingeist l. Nadeln („Nadelester") und in k. Weingeist l., dem Cholesterin ähnliche Blättchen („cholesterinartiger Ester"). Die Mutterlauge enthält die öligen Benzoylderivate des Urochroms.

Durch die Einw. von Benzoylchlorid auf eine wss. Lsg. von Urochrom (dargestellt nach der Eisenchloridmethode) wurden feste Benzoylderivate mit 1,77% Stickstoff erhalten. Dasselbe Resultat ergab sich durch Fällung von Harn mit Phosphorwolframsäure, Zerlegung mit Hilfe von Baryt und Extraktion des Rückstandes mit A. Die alkoh. Lsg. giebt bei Mischung mit Quecksilberchlorid einen Nd., der Urochrom und andere Basen enthält; bei dessen Zers. mit H_2S entsteht eine Lsg., aus der auf Zusatz von Natronlauge und Benzoylchlorid ein Nd. der Benzoylderivate des Urochroms fällt. Dieselben Derivate erhält man, wenn man den in angesäuertem Harn durch Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure hervorgerufenen Nd.

in Natron löst und Benzoylchlorid zusetzt. Daraus folgt, daſs Urochrom gleichzeitig ein A. und eine Base ist. Durch konz. Alkalien werden die Benzoylderivate des Urochroms verseift, aber das entbundene Urochrom wird gröſstenteils, namentlich in der Wärme zers. Eine geringe Menge kann durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Fällung mit Phosphorwolframsäure wiedergewonnen werden. Werden die Urochromderivate durch verd. H_2SO_4 verseift, so wird das Urochrom unter Bildung von *Uropittin* und anderen Urochromharzen, *Uromelanin* und *Omicholin* zers. Urochrom sowohl, wie sein Zersetzungsprodukt, das Uromelanin, enthalten Stickstoff, sind also keine Kohlehydrate (vgl. WEDENSKI, **88**. 1488). Der cholesterinartige Benzoëäureester hat die Zus. $C_{18}H_{12}O_2$ und giebt bei Verseifung mit verd. H_2SO_4 etwa 50% Benzoësäure, nebst einer harzartigen Substanz. Der Ester enthält nur eine Spur Stickstoff und ist wahrscheinlich ein Alkoholderivat. Der Vf. erhielt kein Benzoylderivat des Zuckers. (London Chem. Soc. [16/11.* 93.]; Chem. News **68**. 275. 8/12. 93.)

BODLÄNDER.

Wilhelm Ebstein und **Carl Schulze**, *Die Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Tierkörpers.* Vff. konnten bei den untersuchten diastatischen Fermenten in neutraler Lsg. eine hindernde Wirkung der CO_2 konstatieren. Als schwache Säure scheint sie also ebenso zu wirken wie andere Säuren, z. B. Milchsäure in entsprechender Verdünnung. Nur beim Speichel scheint die Wirkung der CO_2 auch in neutraler Lsg. gelegentlich unter zum Teil nicht durchsichtigen Bedingungen in geringem Maſse förderlich sein zu können. In alkal. Lsg., die an und für sich der diastatischen Fermentwirkung ungünstig ist, vermag die CO_2 die hindernde Wirkung des Alkalis aufzuheben und so die Fermentwirkung zu befördern. Jedoch ist dabei nötig, daſs das Alkali mindestens in einer Konzentration von etwa 0,01% Na_2CO_3 vorhanden ist, da sonst die hindernde Wirkung der CO_2 überwiegt. Bei höheren Alkalitätsgraden, zwischen 0,5—1,0% Na_2CO_3 anfangend, überwiegt in analoger Weise die hindernde Wirkung des Alkalis. Dieselbe, wenn auch schlieſslich verringerte fördernde Wirkung wie reine CO_2 zeigen in alkal. Lsg. mit 0,02% Na_2CO_3 auch Luftkohlensäuregemische bis herab zu einem Gehalte von 1% CO_2.

In alkal. Lsg. von 0,021% Na_2CO_3 und 0,015% Na_2HPO_4 können gewisse Salze dieselbe Rolle wie die CO_2 spielen, also die hindernde Wirkung des Alkalis aufheben. Es sind das unter den im menschlichen Blute enthaltenen Salzen besonders das Kochsalz und in geringerem Maſse auch das Magnesiumphosphat (angenommen als $MgHPO_4$). Schon eine Acidität von 0,01% Milchsäure hebt die Wirkung der diastatischen Fermente des Tierkörpers auf. Auf anderweitige Schluſsfolgerungen wird EBSTEIN später zurückkommen. (VIRCHOW's Arch. **134**. 475—500. 2/12. 93. Göttingen. Lab. d. med. Klinik.)

SACHSSE.

Duba, *Einfluſs des Chloroforms auf die künstliche Pepsinverdauung.* Das Chlf. befördert in kleineren Dosen die Wirkung des Pepsins in salzsaurer Lsg., in groſsen Dosen hemmt es dieselbe. Dazwischen muſs natürlich eine Konzentration liegen, bei der das Chlf. ohne Einfluſs ist. Denselben Einfluſs, wie auf die Lsgg. des käuflichen Pepsins, hat das Chlf. auch auf die salzsauren Auszüge der Magenschleimhaut, nur mit dem Unterschiede, daſs in diesen die hemmende Wirkung erst bei weit gröſserer Konzentration hervortritt. Ein Prozentgehalt von 0,6 und 0,7, der sonst unbedingt störend wirkt, ist in diesem Falle noch fördernd. Dieser Unterschied beruht auf der Ggw. eiweiſsartiger Körper in den salzsauren Auszügen der Magenschleimhaut, er tritt dementsprechend um so mehr hervor, je mehr eiweiſsartige Körper in den salzsauren Auszügen der Magenschleimhaut enthalten sind. Ganz analog verhält sich der schädigende Einfluſs der Luftdurchleitung. Auch er ist in den salzsauren Auszügen der Magenschleimhaut schwächer, weil sie Eiweiſskörper enthalten. Abgesehen

von dieser Wirkung kann das Chlf. unter Umständen auch rein mechanisch wirken, indem es beim Schütteln Pepsin mitreifst und dadurch die Verdauungsfähigkeit schwächt. (VIRCHOW's Arch. **134**. 519—40. 2/12. 93.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. C. Plaut, *Einfluſs der Beschaffenheit von Milch und Wohnung auf das Gedeihen der Ziehkinder in Leipzig.* Die Wohnung scheint nach den Erhebungen des Vfs. eine noch wichtigere Rolle zu spielen, als die Ernährung; dies wird dadurch erklärt, daſs die Wirkungsweise der Wohnung auf das Kind sehr vielseitig ist und als konstant bezeichnet werden muſs, während der Einfluſs der Milch nur einen inkonstanten Faktor darstellt, der sich mit der Witterung und Jahreszeit ändert. In den besseren Stadtvierteln wurden bedeutend bessere Resultate erzielt, als in den schlechteren, was an der Hand statistischer Aufzeichnungen nachgewiesen wird.

Die Milch, welche der Bevölkerung Leipzigs in einigen Vierteln zum Verkauf steht, hat sich im Sommer oft als ungeeignet für die kindliche Ernährung gezeigt; die Ursache hiervon war: 1. die unreinliche Handhabung des Verkaufes der Milch in den Geschäften, 2. der Transport der Milch im ungekühlten Zustande. Deshalb ist darauf zu achten, daſs die Beurteilung der Milch nicht nur nach der chemischen Zusammensetzung, nach welcher ihr Verkaufswert gekennzeichnet ist, geschieht, sondern auch darauf, wie das Milchgeschäft selbst beschaffen ist, und wie der Betrieb in demselben gehandhabt wird. Die Milch, welche im Sommer aus weit entlegenen Stallungen mit dem Milchwagen in die Stadt gebracht wird, soll vorher im Stalle selbst gekühlt werden. Nur für solche Milch sollte die Bezeichnung Kindermilch zulässig sein. Da schlieſslich die Milch sich im Hause der Ziehmütter nicht wesentlich verändert, so sind die Ziehkindervorschriften, welche die Abkochung der Milch im Hause betreffen, durchaus zweckentsprechend. — Bezüglich der Wohnung sollten bei Vergebung des Rechtes, Ziehkinder aufzunehmen, jene Ziehmütter in erster Reihe bevorzugt werden, welche recht geeignete und gesunde Wohnräume zur Verfügung stellen, während Ziehmütter in ungesunden Wohnungen, unter Androhung des Verlustes des Ziehrechtes, gezwungen werden müssen, diese mit in sanitärer Hinsicht besseren zu vertauschen. (Z. Hyg. **15**. 308—92.) PROSKAUER.

Ellen H. Richards, *Kohlendioxyd als Maſs für die Wirksamkeit der Ventilation.* Eine sehr groſse Anzahl Bestimmungen der CO_2 in der Luft ist in den Räumen des Instituts für Technologie in Boston ausgeführt und mit den subjektiven Urteilen über die Güte der Luft verglichen worden. Bei mehr als sieben Teilen CO_2 in 10 000 Tln. Luft tritt schon ein Übelbefinden ein, und bei mehr als 13 Teilen ist es kaum mehr möglich, den Vorlesungen zu folgen. (Worlds Congress of Chemists Chicago [26/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 572—74.) BODLÄNDER.

Balland und **Masson**, *Über die Sterilisation des Brotes und des Bisquits beim Verlassen des Ofens.* Die Mikroben, welche durch das W. bei der Brotbereitung in das Gebäck gelangen, widerstehen den vereinigten Angriffen der Brotsäure und der Ofentemperatur nicht. Gewisse Sporen, welche gegen höhere Temperaturen sehr beständig sind, können unter günstigen Umständen ihre Aktivität bewahren, da im Inneren des Brotes während des Backens nach AIMÉ GIRARD nur eine Temperatur von 100—102° herrscht. Wenn die Acidität des Brotes sinkt, ist die Sterilisation nicht mehr sicher. Das mit Hefe gebackene Brot ist weniger sauer, als das mit Sauerteig gebackene. Die pathogenen Bakterien, insbesondere der Typhusbacillus u. der Cholerabacillus, sind wenig beständig gegen höhere Temperaturen und müssen beim Backen stets zerstört werden. (C. r. **117**. 797—99. 4/12. 93.) FROMM.

C. Viollette, *Analyse käuflicher Buttersorten.* Nach dem Vf. lassen sich nach ihrem bei 100° bestimmten spezifischen Gewicht drei Klassen unterscheiden. 1. Die Margarinebutter, 2. die zweifelhafte Butter, 3. die reine Butter. Das Gewicht von 1 ccm Butter bei 100° im Vakuum schwankte im allgemeinen zwischen 0,863 20 bis 0,864 25 g, dasselbe Gewicht für Margarine liegt zwischen 0,857 66—0,858 65, und das D. für Gemische von Butter und Margarine ist genau das Mittel aus dem D. der Konstituenten. Tiere, deren hauptsächliche Nahrung aus Heu besteht, liefern Butter, deren D. nahe der Zahl 0,863 20 liegt, während Tiere, die hauptsächlich mit Trebern, Kuchen, Mehlen etc. mit wenig Heu gefüttert werden, Butter mit höherem D. nahe 0,864 25 erzeugen. Unter mehr als 150 geprüften Proben fand Vf. nur zwei von Tieren, die stark mit Kraftfutterstoffen ernährt waren, deren D. 0,865 30 und 0,865 40 erreichte, und nur eine von einem mit Stroh und trockenem Heu genährten Tiere, deren D. 0,862 77 war.

Die genaue Bestimmung der D. einer gewissen Anzahl von Proben von Butter, Margarine und von Gemischen hat Vf. die festen Punkte für die Graduation eines Densimeters gegeben, das bei 100° alle D. zwischen denen der Butter u. der Margarine angiebt. Dieses Densimeter ist aufserordentlich empfindlich, denn die vierten Dezimalstellen nehmen auf der Skala einen 1,4 mm langen Raum ein. Eine einfache Ablesung an der Skala des in die auf 100° erhitzte Butter eingetauchten Instrumentes gestattet die Einstellung der Butter in eine der genannten Klassen. Vf. beschreibt das Instrument, ohne indes eine Abbildung zu geben, weshalb wir hier auf genaueres Eingehen verzichten müssen.

Die Klassifikation ist indes keine absolute, denn eine Butter mit höherem D. kann auf den Grenzwert durch Zusatz von Margarine gebracht werden. Der Versuchsansteller mufs daher von Zeit zu Zeit das normale D. der Butter aus derselben Gegend bestimmen. Dieses D. schwankt übrigens wenig für die Butter, die von Tieren unter derselben Fütterungsweise erzeugt wird. Buttersorten, die von Tieren auf der Weide in Calvados, Côtes du Nord, Tarn, Ardennen, Loire herstammten, hatten ein D. zwischen 0,864 15 und 864 65. Eine Butter aus der Milcherei von Braine-le-Comte (Belgien), wo die Milch aus 33 Wirtschaften verarbeitet wird, hatte das D. 0,864 25. Die Butter eines einzigen Tieres aus dieser Milcherei hatte D. 0,863 85. Butter, die nach diesem Verf. zweifelhaft erscheint, mufs einer chemischen Prüfung unterworfen werden. (C. r. **117**. 856—58. [11/12.* 93.].) SACHSSE.

Fettgehalt *in Magermilch.* Von 993 Proben Magermilch, die untersucht worden waren, stammten 135 von Höfen u. 858 von Genossenschaftsmolkereien. 476 Proben waren mittels der BURMEISTER- u. WAIN-Zentrifuge, 12 mit der MAKLEKILDE-Zentrifuge, 98 mit LAVAL's Separator, 63 mit der Balance-Zentrifuge u. 56 Proben mit verschiedenen Zentrifugensystemen entrahmt worden. Der gröfste Teil der Proben (89%) Magermilch enthielt zwischen 0,29—0,10%, und 11% fielen unter jene Grenze. Für die einzelnen Zentrifugensysteme stellt sich der Fettgehalt der Magermilch wie folgt:

	Maximum	Minimum	Mittel
BURMEISTER- und WAIN-Zentrifuge . .	0,68%	0,06%	0,22%
MAKLEKILDE-Zentrifuge	0,51 „	0,08 „	0,26 „
LAVAL's Separator	0,42 „	0,09 „	0,18 „
LAVAL's Alphaseparator	0,33 „	0,07 „	0,14 „
Balance-Zentrifuge	1,14 „	0,10 „	0,21 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, welchem Minderertrag an Fett gröfsere Molkereien ausgesetzt sind, selbst wenn 0,1% zuviel Fett in der Magermilch verbleibt. (Landmans-Blade 1893. 6/10.; Milch-Ztg. **22**. 757—58. Landw. chem. Labor. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Ernst Gutzeit, *Ziegenbutter.* Die Butter stammte aus Schweden, war von weifsgelber Farbe, fester Konsistenz und ranzigem Geschmack; sie enthielt: Wasser 8,2%, Fett 86,50%, Kochsalz und Asche 3,7%, Proteïnstoffe 0,9%, Kohlehydrate 0,7%, D. des ausgelassenen Fettes 0,8652, F. 35,4°, REICHERT'sche Zahl 25,2 ccm, HEHNER'sche Zahl 86,2%, Jodzahl 26,7%. (Milch-Ztg. **22**. 756. Königsberg i. Pr.) PROSK.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wolcott Gibbs, *Notizen über die im Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit enthaltenen Oxyde.* Der Vf. berichtet über eine Anzahl von Verss. zur Trennung der seltenen Erden, welche noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben, aber für weitere Arbeiten wertvolle Fingerzeige geben können. Bei der Bestimmung des Atomgewichtes der in den einzelnen Ndd. enthaltenen Metalle ist eine sorgfältige Durchmischung des Nd. vor der Probenahme nötig. Von derselben Probe wurde immer die Menge der Oxyde u. der Oxalsäure festgestellt, so dafs die Atomgewichte vom Wassergehalt der Ndd. oder Krystalle unabhängig sind. Die fraktionierte Fällung mittels Oxalsäure ergab, dafs die Metalle vom gröfsten Atomgewicht zuerst fallen. Eine weitere Trennungsmethode ergiebt sich daraus, dafs beim Erhitzen der Chloride der Cerium- und Yttriumgruppe auf Rotglut einige Chloride unverändert bleiben, andere in Oxychloride übergehen. Indem man diese durch W. von einander trennt und die aus beiden Gruppen regenerierten Chloride wieder erhitzt, gelangt man zu einem Schema der Zerlegung der Erden, wobei Fraktionen von sehr verschiedenem Atomgewicht erhalten werden. Auch die Zerlegung durch Bromide und Oxybromide kann zu gleichem Resultat führen.

Die Einw. von Sulfaten organischer Alkaloide auf die Sulfate der seltenen Erden ergab keine Vorteile; dagegen kann es nützlich sein, anstatt Alkalisulfaten die Sulfate von Roseo- u. Luteokobaltaminen auf die Sulfate der Erden einwirken zu lassen. Im allgemeinen sind die Ergebnisse denen ähnlich, die bei der Einw. von Alkalisulfaten gewonnen werden. Der Vorteil ist aber der, dafs die Doppelsulfate von Kobaltaminen und Erden weniger l. sind und besser krystallieren, als die Doppelsulfate mit Alkalimetallen. Gewisse Rkk. von Milchsäure, von Merkuronitrat und von Phosphowolframaten und Phosphomolybdaten mit seltenen Erden treten nur bei bestimmten, nicht genau erkannten Mischungen der letzteren auf. Die Verbb., die mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure entstehen, sind wahrscheinlich nur Salze von einfachen, nicht von komplexen Säuren und verdienen als Mittel zur Trennung der Oxyde Beachtung. (Amer. Chem. J. **15**. 546—66. November 1893. Newport R. J.) BODLÄNDER.

W. Hampe, *Zusammensetzung eines Fahlerzes von der Grube Rosenhof bei Clausthal.* Die von der Kupferkiesrinde völlig befreiten Kerne schöner Fahlerzkrystalle gelangten zur Analyse. Zwei von FRAATZ ausgeführte Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Cu	Ag	Fe	Zn	Sb	S
I.	35,64	3,37	2,36	5,28	28,65	24,72
II.	35,65	3,36	2,36	5,30	28,61	24,72.

Hieraus ergiebt sich das Atomverhältnis $Cu_2 : Ag_2 : Fe : Zn : Sb : S = 0{,}28\,209 : 0{,}01\,563 : 0{,}04\,222 : 0{,}08\,153 : 0{,}23\,938 : 0{,}77\,298$ und die Formel:

$$(Cu_2.Ag_2.Fe.Zn)_7Sb_4S_{13} = 4(Cu_2.Ag_2.Fe.Zn)S.Sb_2S_3 + 3(Cu_2.Ag_2.Fe.Zn)S.Sb_2S_3.$$

Die von H. ROSE für alle Fahlerze angenommene Formel $4RS.Sb_2S_3$ trifft also für die Rosenhöfer Fahlerze nicht zu, wohl aber die Formel von RAMMELSBERG. — Eine

andere Deutung der Analysenresultate, die der Vf. zum Schluſs giebt, ist in einer späteren Mitteilung zurückgezogen worden. (Chem.-Ztg. **17**. 1691. 18/11. 93. Clausthal.)
BODLÄNDER.

W. Hampe, *Über die Entstehung von Mooskupfer auf Kupferstein.* Auf der Oberfläche und in Hohlräumen von Kupferestein zeigen sich häufig bockenartig gewundene feine Härchen von metallischem Kupfer. Diese Ausscheidungen kommen nur auf solchem Kupferstein (Pimpled) vor, unter welchem sich viel metallisches Kupfer (Bottoms) absondert, sie bilden sich aber nicht auf dem metallischen Kupfer, da auf oder unter den Bottoms kein Mooskupfer sich befindet, sondern direkt aus dem Stein. Der Vf. konnte Mooskupfer künstlich bereiten, als er Halbschwefelkupfer mit metallischem Kupfer in einem Kohlenoxydstrome schmolz. Der Halbschwefelkupfer, resp. der Kupferstein l. also im geschmolzenen Zustande metallisches Kupfer und scheidet es beim Erstarren aus. Findet die Abkühlung langsam statt, so bildet sich nur ein Regulus am Boden der Schmelze. Bei schneller Abkühlung wird nach der Ansicht des Vfs. das sich ausscheidende Kupfer durch den Druck des sich zusammenziehenden Steines dahin gepreſst, wo Platz ist, und da die Oberfläche zuerst erstarrt, wird es durch feine Öffnungen in derselben in Fäden herausgepreſst, die sofort erstarren. Die Ggw. von Luftsauerstoff, der Halbschwefelkupfer in Kupferoxydul verwandelt, welches mit Halbschwefelkupfer SO_2 und metallisches Kupfer geben soll, ist also zur Erzeugung des Mooskupfers nicht nötig und spielt bei dessen Bildung wahrscheinlich nur insoweit eine Rolle, als er Bildung von SO_2 hervorruft, welches Poren an der Oberfläche des erstarrenden Steines veranlaſst. (Chem.-Ztg. **17**. 1692—93. 18/11. 93. Clausthal.)
BODLÄNDER.

Hermann Traube, *Über die Darstellung wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate.* Erhitzt man amorphes, aus $ZnSO_4$ u. möglichst neutraler Lsg. von Na_2SiO_3 erhaltenes $ZnSiO_3$ mit 8 Teilen geschm. Borsäure 10 Tage lang im Porzellanofen, so bleibt nach dem Auslaugen der Schmelze mit W. krystallisiertes $ZnSiO_4$; mikr. rhombische Prismen mit domatischer Endigung, demnach Zinkpyroxen und dem Enstatit, $MgSiO_3$, isomorph. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2735—36. 27/11. [13/11.] 93.)
WAGNER.

G. A. König und **L. L. Hubbard**, *Über Powellit von einem neuen Fundorte.* Der Fundort des der Unters. unterworfenen Materials ist die South Hecla Kupfergrube, Houghton County, Michigan, während MELVILLE's Originalstück aus dem westlichen Idaho stammte (**91**. I. 724). Einige Individuen des körnigen Aggregats enden in Pyramiden, deren quadratische Natur (in Übereinstimmung mit MELVILLE's Angaben) durch annähernde Messungen u. einige optische Unterss. bewiesen werden konnte. Doppelbrechung ist sehr stark, positiv und von deutlichem Dichroismus (blau und grün) begleitet. Zwei nach verschiedenen Methoden (s. unten) ausgeführte Analysen ergaben:

	MoO_3	WO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Cu	Summe	D.
1.	65,74	4,50	27,41	—	n. best.	—	—	97,65	4,349
2.	67,84	1,65	27,30	0,16	0,96	1,52	Spur	99,43	—

MoO_3 und WO_3 erfordern in 1 : 26,65%, in 2 : 26,78% CaO, so daſs die Analysen einen kleinen ungedeckten Überschuſs an CaO ergeben, vielleicht an SiO_2 gebunden: das betr. Silikat ist dann ein durch HCl u. NHO_3 zers., denn beide Säuren lösen die Gesamtsubstanz vollkommen. In bezug auf die Angabe von MELVILLE, der seinen Powellit als Calciummolybdat bezeichnet, bemerken die Vff. mit Recht, daſs es sich eben doch nur um eine Mittelspezies zwischen dem Molybdat und dem Wolframat handelt, da die neuerdings analysierte Varietät bis über 4% WO_3 enthält, MELVILLE's Originalpowellit sogar über 10% WO_3 enthält, das reine Molybdat also nach wie vor

unbekannt ist. — Noch enthält die Arbeit hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Unters. des Mischlingssalzes einige Bemerkungen. Die Angabe der Lehrbücher, dafs Lsgg. von Molybdänsäure durch Zink und Zinn braun oder braunrot gefärbt würden, wird hinsichtlich des Zinns für irrtümlich erklärt: die Färbung tritt nur bei Zink ein. Alle bislang beschriebenen Methoden der quantitativen Trennung von Mo und W werden als sehr wenig genau bezeichnet, wofür jedenfalls gleich die grofse Differenz spricht, die sich zwischen den beiden nach verschiedenen Methoden durchgeführten Analysen abspielt. Bei Analyse Nr. 1 wurden Mo und W durch $Hg_2(NO_3)_2$ gefällt und als annähernd weifse Oxyde gewogen; dann wurden sie bei schwacher Glut einem trockenen Luftstrome ausgesetzt, bis kein weiterer Verlust eintrat. Der geringe bläulichgrüne Rückstand gab mit Phosphorsalz anstatt einer blauen eine rötlichgraue Perle. Durch einen kolorimetrischen Vergleich wurde nun gefunden, dafs bei einem Gemenge von 1,7 mg WO_3 mit 0,3 mg MoO_3 eine gleiche Nüancierung bei gleicher Behandlung eintrat, und so wurden die relativen Mengen von MoO_3 und WO_3 im Residuum nach diesem Verhältnisse berechnet. Bei der Analyse Nr. 2 bedienten sich die Vft. der von H. Rose und von der Pfordten angegebenen Methoden: Fällen von MoS_3 in weinsaurer Lsg., wobei beobachtet wurde, dafs MoS_3 auch nach mehrfach wiederholter Aufl. und Fällung immer noch etwas wolframhaltig war und auf die Phosphorsalzperle ähnlich reagierte, wie der Rückst. bei Nr. 1. Die Schwefelmetalle wurden gewogen und in einem Strome trockenen Wasserstoffs reduziert. Hinsichtlich der Resultate der beiden verschiedenen Methoden sind die Vff. geneigt, den Gehalt an WO_3 in Analyse 1 als zu hoch, in Analyse 2 als zu niedrig anzunehmen. (Amer. J. Science, Silliman [3.] **46**. 356—58. 1/12. 93.) Nies.

W. E. Hidden, *Zwei neue Fundorte für Türkis.* Nach dem Vf. hat sich der Bergbau auf Türkis in den Burro Mountains, Grant County, Neumexiko, dessen Anfänge Snow (**91**. II. 142) beschrieben hat, sehr gut entwickelt und innerhalb eines Monats 10 kg schönen Türkis geliefert. Aber noch zwei andere Gegenden versprechen gute Ausbeute, übrigens, wie in den Burro Mountains, im Anschlufs an alte, einst von den Ureinwohnern betriebene Werke. Ebenfalls in Grant County liegen 25 km und 95 km von dem genannten ersten Fundorte entfernt die neuerdings schon etwas in Angriff genommenen Werke im Cow Springs-Distrikt und diejenigen um Hachita herum, aber ganz besondere Hoffnung knüpft Vf. an eine etwa 240 km weiter entfernte Lokalität in den Jarillabergen, Doña Ana County, allerdings einer wasserarmen und fast vegetationsleeren Gegend, 80 km von der nächsten Eisenbahnstation entfernt. Obgleich erst eines von den alten verlassenen Werken wieder in Angriff genommen worden ist, wurden doch in den ersten sechs Monaten schon über 50 kg marktwürdiger Ware geliefert, und aller Türkis, der aus 7 m Tiefe u. noch tiefer gefunden wird, ist von tadelloser Bläue, während der flacher aufgefundene Stiche ins Grüne zeigt, Folgen einer beginnenden Zers. Wie an den anderen Fundorten ist auch hier das bergende Gestein Trachyt, in dessen langgestreckten, spaltenförmigen Hohlräumen neben dem Türkis Quarzkrystalle, Eisenkies, Jarosit, Gips, selten Kupferkies u. stets Kaolin vorkommt. Da im Trachyt kein Apatit nachweisbar ist, so glaubt der Vf., für die Herkunft der Phosphorsäure im Türkis Zufuhr aus einem benachbarten versteinerungsführenden Kalke annehmen zu sollen, während die Thonerde dem Kaolin zu entstammen scheint, der also als ältere Bildung betrachtet wird, älter noch, als der Eisenkies, dessen Zers. die Entstehung des Jarosits u. Gipses im Gefolge hatte. (Am. J. Science, Silliman [3.] **46**. 400—2. 1/12. 93.) Nies.

H. A. Miers, *Quarzkrystalle von der Smaragd- und Hiddenitgrube in Nordcarolina.* Mit drei Figuren. Zur Beschreibung und Abbildung kommen drei durch das Auftreten neuer oder doch nur selten zu beobachtenden Flächen ausgezeichnete Kry-

stalle. Am ersten tritt 0R (0001) und $^{11}/_{18}P^{11}/_{7}$ (4. 7. $\bar{1}\bar{1}$. 18) auf, beide übrigens mit ausgesprochenem Charakter von Ätzflächen. Das zweite Individuum trägt das stumpfe Rhomboëder $-^{1}/_{2}R$ ($10\bar{1}3$), und am dritten wurden zwei neue Formen berechnet, die eine auf das Zeichen $^{19}/_{6}P^{19}/_{15}$ (15. 4. $\bar{1}\bar{9}$. 6) beziehbar, während bei der zweiten die Messungen zu $^{33}/_{8}P^{33}/_{22}$ (28. 5. $\bar{5}\bar{3}$. 8) führen, ein Zeichen, das mit Rücksicht auf den Zonenverband vielleicht in $^{46}/_{11}P^{46}/_{30}$ (39. 7. $\bar{4}\bar{6}$. 11) umzuwandeln ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [3] **46**. 420—24. 1/12. 93.) NIES.

G. F. Kunz und **O. W. Huntington**, *Über den Diamant in dem Meteoreisen aus dem Cañon Diablo und über die Härte des Carborundums.* Die zuerst von A. E. BOOTE (**92**. II. 756) aufgestellte Behauptung, daſs das genannte Meteoreisen Diamanten enthalte, ist schon mehrfach bestätigt worden, so von G. A. KÖNIG, O. W. HUNTINGTON und M. C. FRIEDEL (**93**. I. 227) und konnte auch von den Vff. bewahrheitet werden, die das Residium von beinahe 100 kg Eisen auf der Chicagoer Ausstellung einer Prüfung mit den dort vorhandenen Diamantschneidemaschinen unterwarfen. Es stellte sich ganz zweifellos für die Einschlüsse in dem betreffenden Eisen eine Härte gleich derjenigen des Diamanten heraus. Eine nähere Mitteilung über die bei der Leg. angewandte Methode behalten sich die Vff. vor. Seit ACHESON das Carborundum (Kohlenstoffsilicium, **93**. II. 933), dem ebenfalls Diamanthärte zugeschrieben wird, entdeckt hat, konnte man für die harten Einschlüsse in dem Meteoreisen auch an diesen Körper denken, und es dehnten deshalb die Vff. ihre Bestimmungen der Härte auch auf das Carborundum aus, fanden aber, daſs dasselbe, obgleich härter als verschiedene Varietäten des Korunds, hinter der Härte des Diamanten erheblich zurückblieb, womit die Diamantnatur der Einschlüsse im Meteoreisen um so sicherer bewiesen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [3] **46**. 470—73. 1/12. 93.) NIES.

J. J. H. Teall, *Die Genese der krystallinischen Schiefer.* Die Arbeit enthält lediglich die Darlegung allgemeinerer Gesichtspunkte, die bei der Beurteilung der Entstehungsweise der krystallinischen Schiefer einzunehmen sind. Vor allem, so meint der Vf., sei darauf zu verzichten, die krystallinischen Schiefer als etwas genetisch Zusammengehöriges zu betrachten. Sie seien vielmehr teils sedimentären, teils plutonischen Ursprungs u. in beiden Fällen teils in ihrem ursprünglichen Zustande, teils bald durch dynamische Prozesse, bald durch Kontaktwirkung metamorphosierte Gesteine. Klarheit in dieser Beziehung zu gewinnen, sei nur durch einen Vergleich der chemischen Zus. mit dem Vorkommen möglich, einen Vergleich, der sich namentlich auch auf die begleitenden sedimentären u. eruptiven Gesteine zu erstrecken habe. (Am. J. Science, SILLIMAN [3] **46**. 480—81. 1/12. 93.) NIES.

A. Offret und **F. Gonnard**, *Krystallographische Notiz über den Axinit von Oisans.* Mit 7 Fig. Eine Erweiterung der vorläufigen Mitteilung über denselben Gegenstand (**93**. II. 979), die Abbildungen der untersuchten sechs Krystalle und das Detail der Messungen u. Berechnungen enthaltend. Hinsichtlich der Zahl der neuen Flächen wird übrigens hervorgehoben, daſs es sich um deren 14, nicht — wie die zitierte Mitteilung angiebt — um 13 handelt. (Bull. Min. franç. **16**. 75—95. 10/11. [30/6.] 93. Paris.) NIES.

A. Gorgeu, *Über die in der Natur vorkommenden Manganoxyde. 2. u. 3. Teil.* In weiterem Verfolg einer früheren Arbeit (**90**. I. 873 u. II. 712), die Psilomelan u. Wad behandelt hatte, untersuchte der Vf. die übrigen natürlichen Manganoxyde nach einer einheitlichen Methode, die besondere Rücksicht auf die Oxydationsstufe des Mangans nimmt. Das W. wird durch Glühen entwickelt und nach Auffangen in mit Schwefelsäure gesättigtem Bimsstein direkt gewogen, während der den Gehalt im MnO übertreffende Sauerstoff nach HEMPEL's Methode bestimmt wird: ein feines

Pulver der Manganverb. läßt man auf mit etwas Schwefelsäure versetztes Ammoniumoxalat einwirken und bestimmt den unzersetzt bleibenden Anteil des Oxalats durch Titrieren mit übermangansaurem Kalium. Eine eingehende Diskussion der teils früher schon veröffentlichten (**90**. II. 712), teils unten reproduzierten Analysen führt den Vf. zu folgenden Annahmen über die Zus. der natürlichen Manganoxyde.

1. *Psilomelan:* stets hydratisierte Verbindungen von $xMnO_2.MnO$, worin $x > 6$ und < 8 ist.

2. *Wad:* die Analysen führen teils zu $3MnO_2.R^{II}O.3H_2O$, teils zu $3MnO_2.R^{II}O.H_2O$.

3. *Polianit:* MnO_2.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Gangmasse . . .	1,75	0,25	0,90	0,55	0,30	1,00	0,20	0,55	0,90	0,10
P_2O_5	0,05	Spur	0,10	0,05	0,05	0,20	0,45	0,15	0,25	0,05
As_2O_5	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	—	—	—
SO_3	0,25	0,30	—	—	0,10	0,10	Spur	Spur	Spur	0,05
CO_2	Spur	0,10	Spur	—	0,10	—	—	16,65	—	—
Fe_2O_3 [1])	0,35	0,35	—	—	0,20	0,30	0,40	—	—	Spur
CaO	0,35	0,25	0,30	0,30	0,25	0,40	0,30	21,40	0,20	0,50
MgO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20	Spur	0,15	0,25	0,10
BaO	Spur	—	0,95	0,40	—	0,70	—	0,40	0,60	4,10
K_2O, Na_2O . . .	Spur	0,20	0,10	0,20	0,05	0,20	0,10	0,15	0,25	3,00
PbO, CuO . . .	0,10	0,05	0,60	0,50	0,10	0,10	0,15	0,30	0,50	1,10
MnO	79,20	80,35	78,20	79,05	80,25	77,90	78,25	48,20	77,60	73,70
O [2])	17,55	17,75	17,40	17,60	17,90	17,40	17,60	10,85	17,50	15,50
H_2O	0,05	0,35	1,70	1,35	0,75	1,50	2,45	1,35	2,15	1,70
Summe	99,70	100	100,30	100,05	100,15	100	99,90	100,15	100,20	99,90
O in MnO_2 . . .	18,14	18,09	18,20	18,21	18,24	18,26	18,36	18,39	18,39	17,38
MnO_2	98,64	98,37	98,97	99,09	99,18	99,30	99,83	100	100	91,50
D.	5,03	5,08	4,96	4,98	5,10	4,80	4,75	—	—	—

[1]) Und Al_2O_3. — [2]) Außer dem im MnO enthaltenen.

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Gangmasse . . .	0,25	0,45	0,15	0,05	0,30	1,45	0,13	2,60	0,60
P_2O_5	—	—	—	—	Spur	0,05	—	0,05	—
SiO_2	—	—	—	—	—	—	—	9,80	8,15
SO_3	—	—	—	—	Spur	0,10	—	—	—
CO_2	—	—	—	—	Spur	0,15	—	—	—
Fe_2O_3 [1])	0,35	0,25	0,30	0,25	0,30	0,70	—	3,80	0,30
CaO	0,10	0,20	Spur	0,15	0,10	0,55	0,20	0,50	1,20
MgO	—	—	—	—	—	0,45		1,00	Spur
BaO	0,15	0.30	—	—	—	Spur	Spur	Spur	0,30
K_2O, Na_2O . . .	0,30	0,20	0,15	0,25	0,40	0,20	Spur	Spur	0,20
PbO, CuO . . .	0,10	0,10	0,10	0,05	—	—	—	0,15	0,05
CoO	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—
ZnO	—	—	—	—	8,60	1,00	7,20	—	—
MnO	79,40	79,35	79,90	80,05	83,40	88,10	85,40	74,40	80,40
O [2])	9,25	9,40	9,15	10,15	7,05	6,65	7,03	7,50	8,35
H_2O	10,40	10,10	10,45	9,40	0,05	Spur	0,16	0,20	0,20
Summe	100,30	100,35	100,20	100,35	100,20	99,40	100,12	100,30	99,65
O im MnO_2 . .	10,45	10,60	10,30	11,25	—	—	—	—	—
D.	—	4,34	—	4,39	—	4,77	4,91	4,76	4,83

[1]) Und Al_2O_3. — [2]) Außer dem im MnO enthaltenen.

4. *Pyrolusit:* $MnO_2.xH_2O$.

5. *Manganit (Acerdèse):* $MnO_2.MnO.H_2O$.

6. *Hausmannit:* $MnO_2.2R^{II}O$.; R = Mn + Zn, wobei die „Existenz eines Hausmannits ohne jedes Zn, nur mit Mn eine offene Frage bleibt".

7. *Braunit:* $(Mn.Si)O_2.R^{II}O$.

Folgende Analysen (S. 185) sind diesem 2. und 3. Teile der Arbeit beigegeben: 1. und 2. *Polianit* von Platten, Böhmen. — 3.—10. *Pyrolusit:* 3. und 4. von Gieſsen; 5. von Platten; 6. von Volo bei Saloniki; 8. u. 9. von Adrianopel (8. direkt gefundene Werte der Analyse, 9. dieselben umgerechnet nach Abzug von $CaCO_3$); 10. von Ilmenau. — 11.—14. *Manganit* (Acerdèse) von Ilefeld. — 15.—17. *Hausmannit* von Ilmenau; unter 15a.—17a. sind die Analysen nach Abzug der Beimengungen auf ihren Gehalt an Zn u. Mn berechnet. — 18. u. 19. *Braunit:* 18. von St. Marcel und 19. von Schwarzenburg, Preuſsen (?).

	ZnO	MnO	O	Summe
15a.	8,68	84,20	7,12	100
16a.	1,04	92,01	6,95	100
17a.	7,23	85,72	7,05	100.

(Bull. Soc. franç. Min. **16**. 96—104 u. 133—48. 10/11. [18/5.* u. 8/6.*] 93. Paris.) NIES.

A. de Gramont, *Über die optischen Anomalien des Wulfenits. Mit einer Fig.* Die nach (001) tafelförmigen Krystalle von Arizona lieferten dem Vf. parallel zur optischen Axe elliptische Ringe und hyperbolisch aufgelöste Kreuze. Eine genauere Unters. zeigte ihm, daſs sich ein Aufbau aus Zwillingslamellen zu zwei Systemen, das eine parallel zu (110), das andere parallel zu (100) angeordnet, nachweisen läſst, deren Einzelindividuen als optisch zweiaxig angenommen werden. Wenn auch weniger deutlich, gelang der Nachweis dieser Systeme von Zwillingslamellen auch an dem Wulfenit von Bleiberg. Platten, senkrecht zu (001) geschnitten, zeigten übrigens einen prachtvollen, zwischen hellcitronengelb und dunkel orange wechselnden Dichroismus. (Bull. Soc. franç. Min. **16**. 127—30. 10/11. [8/6.*] 93. Paris.) NIES.

H. Bäckström, *Über die künstliche Darstellung des Ägyrins.* Das erste Untersuchungsobjekt war der Phonolith von Puy Grioux (Auvergne), dessen Glas nach einer dreitägigen Erhitzung im Schmelzofen so weit entglast war, daſs sich in einer farblosen glasigen Grundmasse Feldspatmikrolithen (vermutlich Oligoklas), selten Nepheline, ferner ein farbloser Pyroxen mit groſser Auslöschungsschiefe, Picotit, und endlich nadelförmige, stark doppeltbrechende Mikrolithe (vielleicht Olivin) beobachten lieſsen. Der an Hauyn reiche Phonolith vom Perlenkopf am Laacher See verliert bei der Schmelzung den Gehalt an Schwefels., so daſs sich also dieses Mineral, wenigstens bei gewöhnlichem Drucke, nicht künstlich darstellen läſst. Wird die gewonnene Schmelzmasse durch dreitägiges Erhitzen zur Dunkelrotglut der Entglasung unterworfen, so lassen sich wenig Oligoklasmikrolithe, einige Nephelinprismen und zahlreichst Krystalle eines gelben Pyroxens nachweisen, der sich durch seine geringe, höchstens 20° betragende Auslöschungsschiefe in der Richtung der Längsaxe der Prismen als dem Ägyrin verwandt darstellt. Diese Experimente lieferten demnach alle in den Phonolithen auftretenden Mineralien mit Ausnahme des Sanidins und (wie schon oben erwähnt wurde) des Hauyns. Angeknüpft wurden Versuche, den Ägyrin selbständig und direkt darzustellen. Der Vf. schmolz bei Weiſsglut Quarzpulver, Eisenoxyd und Natriumcarbonat in dem durch die Formel $Na_2FeSi_2O_6$ gegebenem Verhältnisse. Wurde das erhaltene schwarze Glas drei Tage lang dem Entglasungsprozeſs unterworfen, so enthielt das braun gewordene Glas stellenweise groſse Mengen gut entwickelter prismatischer Krystalle, deren optische Rkk. auf Ägyrin hinwiesen. Daneben waren im Glase noch Eisenglanztäfelchen zu beobachten, sowie

nicht weiter zu bestimmende farblose Nadeln mit sehr grofsem Auslöschungswinkel. (Bull. Soc. franç. Min. **16**. 130—33. 10/11. [18/6.*] 93. Paris.) NIES.

A. Gautier, *Über einige neue und seltene Phosphate und über die Genese der natürlichen Phosphate.* Eine wiederholte, zusammenfassende Publikation der Resultate früherer Einzelarbeiten (vgl. **93**. I. 1083; II. 238. 978). (Bull. Soc. Chim. Par. [3.] **9**. 884—907. Dez. 1893.) NIES.

St. H. Emmens, *Neue Nickelmineralien.* Eine ausführlichere Publikation über die drei angeblich guten Mineralspezies, *Folgerit*, *Blueït* und *Whartonit*, über welche DANA (**93**. I. 1085) berichtet hat, während PENFIELD (**93**. II. 833) nachwies, dafs blofse Gemenge vorliegen. (Mon. scient. [4.] **7**. II. 940—41. Dez. 1893.) NIES.

St. H. Emmens, *Chemische Studien über den sog. „Eisernen Hut".* Der „Eiserne Hut" (englisch: *Gossan* oder *goxxan*, französisch: *chapeau de fer*) ist bekanntlich das Ausgehende metallischer Gänge, das als poröse, mit Eisenhydroxyd imprägnierten Masse das Zersetzungsprod. der Erzlagerstätte durch die Einwirkung der Atmosphärilien darstellt. Es weist demnach das Auftreten des „Eisernen Hutes" auf die Existenz einer tiefer liegenden Erzlagerstätte (im allgemeinen aus geschwefelten Metallen bestehend) hin, es sei denn, dafs das ganze Lager schon der Einw. der Atmosphärilien unterlegen sei, der „Eiserne Hut" also nur das Signal einer früher einmal bestandenen Lagerstätte darstelle. Wird der Fall einer Existenz geschwefelter Verbb. in der Tiefe angenommen, so wird sich die Zers. derselben unter dem Einfluſs der Atmosphärilien in verschiedenem Tempo vollziehen, der verschieden starken Bindung der in den Schwefelmetallen enthaltenen Elemente entsprechend. In dieser Beziehung stellt der Vf. folgende Reihenfolge (vom am leichtesten zersetzlichen beginnend) auf: *Strahlkies*, *Eisenkies*, *Magnetkies*, *Kupferkies*, *Buntkupfererz*, *Folgerit* (eine von EMMENS, vgl. **93**. I. 1085, aufgestellte und auf die Formel $NiFeS_2$ bezogene Spezies, deren Homogenität aber PENFIELD, vgl. **93**. II. 833, bezweifelt), *Millerit*, *Kupferglanz*, *Bleiglanz*, *Zinkblende*. Indem nun EMMENS zunächst die Zers. des *Doppelschwefeleisens* (*Strahlkies* und *Eisenkies* unterscheiden sich natürlich nur nach der Energie der Zers., nicht durch die Prodd. der Zers.) verfolgt, hebt er folgende Stadien des Prozesses hervor: 1. Oxydation eines Teiles des Schwefels nach der Gleichung: $FeS_2 + O_2 + H_2O = FeS + H_2SO_4$; 2. Bildung von Ferrosulfat: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$; 3. Einw. des Schwefelwasserstoffs auf Doppelschwefeleisen: $FeS_2 + O + 2H_2S = FeS + 2H_2O + 3S$; 4. Oxydation des freien Schwefels zu Schwefelsäure: $S + O_2 + H_2O = H_2SO_4$. Weiter wird sich das Ferrosulfat zu Ferrisulfat nach der Gleichung: $2FeSO_4 + O + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ umsetzen, das Ferrisulfat seinerseits aber wiederum durch seine Einw. auf FeS Ferrosulfat bilden: $FeS + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + S$. Die Möglichkeit, ja Notwendigkeit der letzten Rk. wird durch einen Vergleich der frei werdenden gegenüber der durch den Prozefs gebundenen Wärme bewiesen nach folgender Rechnung:

Es wird an Wärme *frei:*

3 Moleküle $FeSO_4$ . . . . 3. 93,200 = 279,600 Cal.

Es wird an Wärme *gebunden:*

1 Molekül FeS 23,750
1 Molekül $Fe(SO_4)_3$ . . . . 224,970 } = 248,750 Cal.

Überschufs der frei werdenden Wärme 30,850 Cal.

Das Ferrisulfat wird also wieder zu Ferrosulfat umgewandelt, dieses durch Aufnahme von Sauerstoff zu Ferrisulfat oxydiert, wirkt auf anderweitiges Schwefeleisen ein, bis auf diese Weise alles Schwefeleisen der Lagerstätte l. gemacht u. fortgeführt worden ist.

Wesentlich gleichartig spielt sich der Prozeſs für *Magnetkies* ab. Bei *Kupferkies*, *Buntkupferkies* und *Folgerit* fällt die Eisenschwefelverb. zuerst der Zers. zum Opfer, während auf die zurückbleibenden Einfachschwefelverbb. das Ferrisulfat nach folgenden Formeln wirkt, denen die überschieſsenden Calorien frei werdender Wärme beigefügt sind, und deren Reihenfolge in der Angreifbarkeit durch Ferrisulfat eben durch diese Menge bestimmt wird:

1. Millerit: $NiS + Fe(SO_4)_3 = NiSO_4 + 2FeSO_4 + S$ mit 28,989 Cal.,
2. Blende: $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$ mit 25,940 Cal.,
3. Kupferglanz: $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$ mit 15,510 Cal.,
4. Bleiglanz: $PbS + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + S$ mit 14,800 Cal.

Das Auftreten von Eisenhydroxyd im „eisernen Hut“ ist durch eine weitere Zers. des Eisensulfats zu erklären nach der Gleichung:

$$12FeSO_4 + 6O + H_2O = 4Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3.H_2O,$$

neben welchem Prozeſs sich übrigens erfahrungsmäſsig auch die Bildung des basischen Sulfats nach $6FeSO_4 + O_3 = 2Fe_2O_3(SO_3)_2$ vollziehen kann. Wenn dann ferner im Hangenden Kalkstein auftritt, der durch Kohlensäure enthaltendes W. in die Tiefe geführt wird, so kann aus dem Eisensulfat ein Calciumsulfat, sei es *Anhydrit* oder *Gips*, entstehen, nach:

$$Fe_2O_3(SO_3)_2 + 2CaCO_3 = 2CaSO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2.$$

Bei anderen Sulfaten bildet sich keine freie Kohlens., sondern das entsprechende Carbonat, so aus Bleivitriol *Weiſsbleierz*, aus Kupfersulfat *Malachit* oder *Kupferlasur*, aus Nickelsulfat *Zaratit*, aus Zinksulfat *Zinkspat*.

Speziell aus Kupfersulfat kann durch Einw. von Calciumcarbonat und Calciumsulfit (wie es sich durch Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure, entstanden aus einer unvollkommenen Oxydation von Schwefel und Calciumcarbonat bilden kann) *Rotkupfererz* entstehen, nach der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + CaSO_3 = Cu_2O + 3CaSO_4 + 2CO_2,$$

und aus diesem *gediegen Kupfer* nach:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O,$$

oder auch nach:

$$3Cu_2O + 3FeSO_4 = 6Cu + Fe_2O_3 + Fe_2(SO_4)_3,$$

wodurch sich das gelegentliche Vorkommen von gediegenem Kupfer im „eisernen Hut“ erklärt. Für Zink und Nickel fehlen analoge Prozesse, so daſs auch ihr Fehlen im gediegenen Zustande erklärlich erscheint, während Emmens das gelegentliche Auftreten von metallischem *Blei* im „eisernen Hute“, das gewöhnlich auf eine reduzierende Einw. arseniger Säure zurückgeführt wird, bei der Existenz einer Verb. des Bleies — Pb_2O ähnlich zu erklären geneigt ist.

Eine Schluſsbetrachtung ist dem Schicksale des *Goldes* und des *Silbers* gewidmet, von denen das erstere gewöhnlich an den Eisenkies, das letztere an den Bleiglanz geknüpft ist. Ob nun die beiden Substanzen in unverbundenem Zustande den betreffenden Trägern beigemengt oder als Schwefelverbb. beigemischt sind, in beiden Fällen werden sie als gediegene Körper im „eisernen Hute“ auftreten, entweder, weil sie leicht oxydierbar sind, oder weil sie durch eine Wechselwirkung im gediegenen Zustand abgeschieden werden, die sich für Silber wie folgt darstellen läſst: $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = Ag_2 + Fe_2(SO_4)_3$.

Zusammenfassen lassen sich Emmens' Studien in folgende Sätze: 1. Geschwefelte Metalle müssen unter dem Einflusse der Atmosphärilien einen „eisernen Hut“ liefern, eine im wesentlichen aus porösem Ganggestein und Eisenhydroxyd bestehende Masse.

2. Dieser „eiserne Hut" mufs ärmer an Kupfer, Zink, Nickel und Blei sein, als die Lagerstätte in ihrem ursprünglichen Zustande. 3. Im Gegensatz hierzu mufs ein etwaiger Gehalt an Gold oder Silber relativ höher im „eisernen Hute" ausfallen, als in der ursprüngl. Lagerstätte. 4. Das Eisen bleibt als Eisenhydroxyd zurück. 5. Das schwer lösliche Bleisulfat, das sich aus dem Schwefelblei bildet, schützt den übrigen Teil des Bleiglanzes vor Zers. 6. Zink und Kupfer bilden unter der Einwirkung von Kohlensäure, Kalk und schwefliger Säure unl. Carbonate, Kupfer mitunter Oxyde u. gediegen Kupfer. 7. Nickel wird der Regel nach vollkommen weggeführt und tritt im „eisernen Hute" nicht auf. (Engin Min. J. 1892. Dez.; Mon. scient. [4.] **7**. II. 941—45. Dez. 1893. Ref. M. Meble.) Nies.

L. V. Pirsson, *Über die Geologie und Petrographie der Insel Conanicut, Narragansett Bai, Rhode Island.* (*Mit 3 Figg., darunter 2 Kartenskizzen.*) Das Hauptgestein der Insel ist ein aufserordentlich fein spaltbarer *Schiefer* von (wie Pflanzenversteinerungen, auf der Insel selbst aufgefunden, beweisen) carbonischem Alter. Am meisten verbreitet sind dunkelgraue Varietäten (unter Nr. 1 analysiert), deren Bestandteile u. Mkr. erst bei sehr starker Vergröfserung erkennbar sind: Sericit, Chlorit, Fragmente von Feldspat (Orthoklas, vielleicht auch Albit), Eisenoxyd, Graphit und Quarz, seltener sehr kleine Turmalinkrystalle, in Wolken verteilte Rutile u. einzelne Muscovite. Die Farbennuancen der Schiefer, die zwischen graulichgrün oder silbergrau und schokoladenbraun oder beinahe schwarz schwanken, sind häufig in sehr dünnen Lagen wechelnd, so dafs eine gebänderte Struktur entsteht. In den dunkeln Varietäten kommen kleine Granaten und mitunter Staurolithe vor. Dies Hauptgestein der Insel, das im Inneren bis zu 40 m hohe Hügel bildet und gelegentlich mit einem groben Konglomerate, sowie mit einem glimmerigen, wohl aus dem gleich zu erwähnenden Granit entstandenen Sandstein wechsellagert, zeigt im Süden der Insel gegen einen dort entwickelten Granit sehr verschieden beschaffene Kontaktprodukte, die die mannigfaltigsten Übergänge aus einem etwas knotig gewordenen Phyllit bis zu einem dunkeln Hornstein, bald noch deutlich geschiefert, bald auch in dieser Beziehung stark umgewandelt, bilden. U. Mkr. lassen sich felsitische Grundmasse, feine Krystalle (Epidot und Zoisit?), Quarz, Chlorit, Graphit und Feldspatfragmente, in den am meisten veränderten auch Hornblendekrystalle nachweisen. Der *Granit* (Analyse Nr. 2) führt bis zu 5 cm grofse Orthoklase in einem Gemenge von Magneteisen, Titanit, Oligoklas, Orthoklas und Quarz, und u. Mkr. erkennbar, Zirkon, Apatit, weifsem Glimmer und Epidot. Als Apophysen und Ganggesteine kommt neben Aplit u. Mikropegmatit auch *Minette* vor (Analyse Nr. 3), ein schwarzgraues, feinkörniges Gestein, das sich u. Mkr. als wesentlich aus Orthoklas u. Biotit (in zwei verschiedenen Generationen) neben Apatit, Zirkon und Eisenkies zusammengesetzt herausstellt.

1. *Phyllit.* — 2. *Granit*, D. 2,690. — 3. *Minette*, D. 2,904.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	56,36	0,97	22,78	1,04	6,25	0,15	2,40	—	1,48	3,91	5,01	100,35
2.	71,23	0,21	13,64	1,70	1,00	0,05	0,75	2,31	3,55	3,79	1,72	99,95
3.	46,11	0,84	14,75	2,20	4,51	Spur	5,73	7,82	1,29	3,84	2,90	99,65[1]).

[1]) Einschliefslich 7,32% CO_2, 1,37% S und 0,97% von Oxyden, die nach dem Schmelzen mit $HKSO_4$ in W. nicht l. sind, vermutlich durch Ti etc. verunreinigtes ZrO_2.

(Am. J. Science, Silliman [3.] **46**. 363—78. 1/12. [Juni.] 93. New-Haven. Min. und Petr. Lab. d. Sheffield. Scient. School.) Nies.

Konrad Natterer, *Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere* (vergl. **92**. I. 228). Freie Kohlensäure wurde, wie in früheren Jahren, so auch diesmal in

keiner der untersuchten Wasserproben gefunden, auch nicht in dem den schlammigen Meeresgrund durchsetzenden W. Andererseits kann mit voller Sicherheit behauptet werden, dafs durch Oxydation tierischer und pflanzlicher Reste ziemlich bedeutende Mengen von CO_2 entstehen. Vf. glaubt, dafs diese zu kohlensaurem Ammoniak gebunden werden, und schreibt dann diesem Salze die gröfste Rolle bei den im Meerwasser erfolgenden Fällungen zu, und zwar sowohl in bezug auf die Abscheidung von geformtem Calciumcarbonat und geformter SiO_2 bei lebenden Organismen, als auch in bezug auf die Bildung teils lehmartiger, teils steinartiger Ndd. auf dem Meeresgrunde. Neben derartigen chemischen Fällungen kohlensauren Kalkes, kieselsaurer Thonerde, freier Kieselsäure etc. spielt der durch trübes Süfswasser oder durch die Brandung ins Meer getragene Detritus der Festländer nur eine untergeordnete Rolle. Der durch Flüsse und Ströme in das Meer geführte ganz feine Schlamm wird nur zum geringsten Teile unmittelbar abgelagert, sondern geht zumeist erst in Lsg. und bleibt so lange gelöst, bis er durch lebende Organismen oder durch Verwesungsprodd. abgestorbener Organismen wieder gefällt wird. Von besonderen Verhältnissen hängt es ab, ob diese Fällungen in Form eines lehmartigen Schlammes oder in Form eines harten Krustengesteins auftreten. (Sep. Wien 1893. 1—24.)

SACHSSE.

Nicolaus Saytzeff, *Analyse des Alexejew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle.* Die Quelle zeigt eine Temperatur von 9,3°; das Mineralwasser D^{14}. 1,00141 enthält in 10 000 Teilen:

Kaliumsulfat	0,1556 g	Magnesiumsulfat	1,7706 g
Natriumsulfat	1,1302 „	Chlormagnesium	0,2550 „
Natriumthiosulfat	0,1036 „	Kieselsäure	0,1387 „
Calciumsulfat	13,5843 „	Eisenoxyd	0,1083 „
Calciumcarbonat	2,7287 „	Schwefelwasserstoff	0,1354 „

(J. pr. Chem. [2.] **48**. 518—21. 18/11. 93. Kasan. Chem. Labor. d. Prof. ALEXANDER SAYTZEFF.)

FROMM.

Ed. Donath, *Über die Zusammensetzung der Rudolfsquelle von Zlatten in Steiermark.* In Zlatten bei Pernegg in Steiermark befinden sich zwei schon lange Zeit bekannte Mineralquellen (CRANTZ 1777), von welchen die eine, die „Rudolfsquelle", im Zlattengraben auf der Hieselwiese entspringt. Hinsichtlich der geologischen Verhältnisse tritt in der Umgebung von Zlatten Hornblendegestein auf, welches aus Quarz, Glimmer, Feldspat und Hornblende besteht, in welchem Serpentin eingelagert ist. Im Zlattengraben befindet sich ein kleiner Flecken von anstehendem, ziemlich verwittertem Serpentin.

Beim Abfliefsen aus dem primitiven Brunnenschacht läfst die Quelle in dem Gerinne einen hellockerfarbigen, ziemlich reichlichen Absatz zurück. Bei 14,3° C. Aufsentemperatur betrug die Temperatur des Wasser im Brunnenschachte am 5. April 1893 5,4° C.

Das W. entwickelt stets Gasbläschen, ist geruchlos, von weichem, angenehmem, säuerlichem Geschmack, mit kaum wahrnehmbarem salzigen Nachgeschmack. Blaues Lackmuspapier wird vorübergehend schwach gerötet, rotes Lackmuspapier nach dem Verdunsten des W. deutlich gebläut. Das nach dem Absetzen des ockerigen Nd. klar abgezogene W. bleibt bei gew. Temp. unter fortwährender Entw. von Gasbläschen klar und liefert beim Kochen unter reichlicher Kohlensäureentw. einen starken Nd., wobei die Rk. des W. stark alkalisch wird. Jodkaliumstärkekleister bewirkt nach dem Ansäuern keine Blaufärbung, dagegen entsteht mit Diphenylamin und konz. Schwefelsäure deutliche Salpetersäurerk. NESSLER's Reagens giebt keine Rk. auf Ammoniak. Feuchtes Bleipapier wird nicht verändert.

Ein Liter des Mineralwassers enthielt in Grammen: 0,0764 SiO_2; 0,05808 K_2SO_4; 0,03146 KCl; 0,6054 NaCl; 0,000513 NaBr; 0,000185 NaJ; 0,75915 Na_2CO_3; 0,00383 Li_2CO_3; 0,3201 $CaCO_3$; 0,4008 $MgCO_3$; 0,000168 $SrCO_3$; Spuren $BaCO_3$; 0,00218 $FeCO_3$; 0,00112 $MnCO_3$; Spuren Al_2O_3; Spuren H_3PO_4; deutliche Spuren HNO_2; 1,5049 freie Kohlensäure.

Der im W. anfangs in geringer Menge suspendiert gewesene Nd. bestand nach der qualitativen Analyse vorzugsweise aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Eisenhydroxyd und Spuren von Mangan und Phosphorsäure.

Es gehört demnach die Rudolfsquelle zu denjenigen alkalischen Säuerlingen, welche durch den gröfseren Gehalt an Chloriden (speziell NaCl) den Übergang zu den alkalisch-mineralischen Säuerlingen bilden. Sie zeigt eine gewisse Annäherung an die Mineralwässer von Ems, Gieſshübl und Neuenahr, und würde sich daher das sehr lieblich gelegene Zlatten zur Anlage eines Kurortes eignen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 412—14. 10/12. 93. Brünn.) WACHTER.

L. G. Eakins, *Nachtrag über den Meteoriten von Hamblen County, Tennessee.* Durch S. L. PENFIELD auf einen Rechnungsfehler aufmerksam gemacht, berichtigt der Vf. seine Notiz über die mineralogische Zus. der Silikate in dem genannten Meteoriten. Früher (**93**. II. 981) glaubte der Vf. annehmen zu dürfen, daſs beide Anteile der Silikate, der l. sowohl, wie der unl. Augiten zuzuzählen sei, unter Berücksichtigung der PENFIELD'schen Korrektur ergiebt sich aber, daſs der l. Anteil ein Gemenge von Olivin und Anorthit, der unl. ein solches vermutlich von Pyroxen und Enstatit ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **46**. 482. 1/12. 93.) NIES.

Patente.

H. Y. Castner, London, *Eine verbesserte Methode und Apparate für die elektrische Zersetzung von Alkalisalzen* Zwischen Anoden- und Kathodenraum bringt man eine mechanisch bewegte Schicht von Quecksilber oder einem anderen verflüssigten Metall oder einer Legierung, so daſs die Fll. an beiden Räumen vollständig von einander getrennt sind. Der Strom geht von der Anode zur Kathode durch das flüssige Metall; an dessen der Anode zugekehrten Seite wird das Kation (Natrium) ausgeschieden, an der anderen durch den Strom in Lsg. gebracht u. an der Kathode wieder ausgeschieden, resp. in das Hydroxyd verwandelt. Hierdurch wird die Polarisation verringert, u. es ist möglich, starke Stromdichten anzuwenden. Verwendet man im Kathodenraum zu Anfang nur W., so bildet sich dort eine beliebig starke Lsg. von reinem Ätznatron. Es ist zweckmäſsig, in dem Quecksilber zu Beginn etwas Natrium aufzulösen. (EP. 16 046. 7/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 768. Sept. 1893.) BODL.

F. W. Durham, New Barnet, *Extraktion von Gold aus seinen Erzen.* Anstatt des Quecksilbers wird geschmolzenes Blei zur Extraktion benutzt; zur Verhütung der Oxydation wird der Extraktionsraum mit CO_2 gefüllt. (EP. 14 147. 5/8. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 767. September 1893.) BODL.

J. C. Montgomerie, Dalmore, Stair, *Verbesserungen in der Extraktion von Gold und Silber aus Erzen durch Lösungsmittel und Apparate dafür.* Die Cyankalilsg., die für die Extraktion dient, soll durch den Zusatz von Ätznatron haltbarer gemacht werden. Dieselbe verwendet man mehrmals hintereinander, ehe man das Gold aus ihr durch Zink fällt, indem man die abgezogene Lsg. durch Zus. von W., Cyankali und Ätznatron wieder auf die alte Zus. bringt. Auch hierdurch wird Cyankali gespart, weil die Verunreinigung durch Zink verringert wird. (EP. 12 641. 8/7. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 766—67. September 1893.) BODL.

J. C. Montgomerie, Dalmore, Stair, *Verbesserungen in der Extraktion von Gold und Silber aus seinen Erzen.* Man verestzt die Cyankalilsg. mit *Natriumsuperoxyd*

und leitet während der Extraktion Luft hindurch, um die Auflösung der Edelmetalle zu beschleunigen. (EP. 16 894. 21/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 767. Sept. 1893.) Bodl.

Read, Holliday and Sons, Limited und **K. B. Elbel**, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung von Azofarbstoffen und von Materialien für dieselben.* Durch die Einw. von Methylal, Formaldehyd, Acetaldehyd oder Akroleïn auf ein Gemisch zweier aromatischer Amine werden gemischte Methanderivate erhalten, welche zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden, indem man sie entweder mit Diazo- oder Tetrazoverbb. kombiniert oder diazotiert und dann mit den gewöhnlichen Farbstoffkomponenten kombiniert. So erhält man z. B. ein *Dimethyldiamidophenyl-α-naphtylmethan* durch Schütteln von 50 Pfd. α-Naphtylamin mit 30 Pfd. einer 40%igen Formaldehydlsg. und 15 Gallonen W. bei 50°, Abziehen des W. und Erwärmung des Produktes mit 300 Pfd. Dimethylanilin u. ½ Gallone HCl von 20° Bé., während 2—3 Stunden auf 100°. Die neue Base bleibt zurück, nachdem man alkal. gemacht und den Überschufs des *Dimethylanilins* mit Wasserdampf übergetrieben hat; sie wird durch Lösen in Säuren und Fällung mit Alkali gereinigt. In ähnlicher Weise wird *Diamido-o-tolyl-α-naphtylmethan* durch Einw. von Formaldehyd auf ein Gemisch von α-Naphtylamin und o-Toluidin bereitet. Die neuen Basen können durch Erwärmung mit H_2SO_4 in Sulfosäuren verwandelt werden.

Azofarben werden aus diesen Methanderivaten nach folgendem Schema bereitet. Man diazotiert α-naphtylamindisulfosaures Natrium, mischt die Diazolsg. mit einer wss. Lsg. von Dimethyldiamidophenyl-α-naphtylmethan u. HCl, diazotiert nach 24-stündigem Stehen das Zwischenprodukt von neuem und läfst die Diazoverb. in eine wss. Lsg. von Natrium-β-naphtoldisulfonat R und Natriumcarbonat fliefsen. Die erhaltene Farbe färbt Wolle aus saurem Bade bläulich schwarz. Durch Kombination der Methanderivate mit Tetrazoverbb. werden substantive Baumwollfarbstoffe erhalten. So giebt Tetrazoditolylchlorid mit Dimethyldiamidophenyl-α-naphtylmethan ein Zwischenprodukt, das wieder diazotiert und mit amidohydroxynaphtalindisulfosaurem Natrium und Natriumcarbonat behandelt wird. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus alkal. Bade grünlich blau und kann auf der Faser von neuem diazotiert werden, wobei er dunkle Farbentöne liefert. (EP. 15 386. 26/8. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 754. September 1893.) Bodl.

R. G. Williams, Manchester, *Verbesserungen in photographischen Entwicklern.* Man setzt zu der Entwickelungsflüssigkeit eine Lsg. eines Salzes der Rosolsäure oder von Phenolphtaleïn und ermöglicht es hierdurch auch bei Gaslicht oder in Räumen zu entwickeln, die nicht vollständig gegen das Licht abgeschlossen sind, ohne dafs das Bild einen Schleier erhält. Die Platte wird allerdings fleckig, aber die Flecke können nach dem Fixieren durch successive Behandlung mit Alaunlsg., einer sehr verd. Sodalsg., und wieder Alaunlsg. entfernt werden. (EP. 17 766. 5/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 785. September 1893.) Bodl.

J. J. Hood und **A. G. Salamon**, London, *Verbesserungen in der Reinigung von Leuchtgas.* Die Verbesserung beruht auf der Anwendung von *heifsem Kalkhydrat* zur Absorption von CO_2, H_2S und CS_2. Das Kalkhydrat absorbiert die CO_2 schneller, und das Calciumsulfhydrat wird durch CO_2 leichter zersetzt. Man läfst zuerst CO_2 und H_2S durch h. Ätzkalk absorbieren, bis dieser kein H_2S mehr aufnimmt, und schaltet dann eine neue Kammer mit frischem, h. Ätzkalk ein. Es wird jetzt in der ersten Kammer nur CO_2 absorbiert und H_2S in die zweite Kammer verdrängt, wo sich Schwefelcalcium bildet, das leichter die S-haltigen Verbb. vom Typus des CS_2 zurückhalten soll, als Schwefelcalcium aus kaltem Hydrat. Durch die Wärme wird auch die Rk. zwischen NH_3, CS_2 und Kalk, welche unter Bildung von Calciumrhodanid verläuft, befördert, und die letzten Spuren NH_3 können in den Kalkreinigern zurückgehalten werden, wenn man zum Löschen des gebrannten Kalkes eine Chlorcalciumlsg. anwendet. (EP. 15 925. 5/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. 745. Sept. 1893.) Bodl.

W. Mills, Glasgow, *Gewinnung von Seife und Lanolin aus Wollfett.* Man kocht 100 Teile Wollfett mit 300 Teilen einer Lsg. von Natriumcarbonat oder Borax von 8° Tr. etwa 6 Stunden lang mittels Wasserdampf, erhitzt dann über direktem Feuer, setzt 25 Teile Ätznatronlsg. von 30° Tr. zu und kocht 3 Stunden. Das Rohlanolin

steigt als dicker Schaum an die Oberfläche, und unten bleibt eine Seifenlsg., aus der durch Vermischung mit anderen Seifen ein verkäufliches Produkt gewonnen werden kann. (EP. 16 767. 20/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 772. Sept. 1893.) BODL.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung einer $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure.* Nach der im Hauptpatent beschriebenen Reaktion läfst sich auch in der $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β-sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzen. Man erhält auf diese Weise die $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β-monosulfosäure. Dieselbe ist selbst in heifsem W. nur schwer l.; salpetrige Säure liefert die in W. unl. gelbe Diazoverb., welche in Alkali sich mit violetter Farbe löst. Die Amidonaphtolsulfosäure reagiert sehr leicht mit Diazoverbb. und liefert dabei wertvolle Farbstoffe. (Patentbl. **14**. 1023. DRP. 70 780. 17/4. 91. — Zus.-Pat. zu 67 062. 16/12. 90.; C. **93**. I. 1056.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure.* Wird die α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure des Patentes Nr. 56 563 mit Salpeterschwefelsäure nitriert und die so erhältliche Mononitrosäure reduziert, so entsteht die $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure. Sie liefert mit salpetriger Säure eine reaktionsfähige Tetrazoverb.; andererseits kombiniert sich die neue Säure mit Diazo- und Tetrazokörpern zu Azofarbstoffen. Die Säure ist in heifsem W. ziemlich leicht löslich, das Natronsalz wird durch Kochsalz nicht ausgefällt. (Patentbl. **14**. 1066. DRP. 70 890. 23/6. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung echter brauner Wollfarbstoffe aus gemischten Disazofarbstoffen.* Werden die gemischten Disazofarbstoffe aus einem p-Diamin, Salicylsäure und einer Naphtylaminsulfosäure mit salpetriger Säure behandelt und nach der Diazotierung bei niedriger Temperatur mit Hilfe von Alkalien oder schwachen Säuren zersetzt, so entweicht nur die Hälfte des Diazostickstoffs, u. es entstehen braune Farbstoffe, in denen 2 Moleküle der ursprünglichen Substanzen zu einem neuen (Azoxy?) Farbstoff zusammengetreten sind. Diese Prod. zeichnen sich durch ihre Lichtechtheit und durch die Eigenschaft aus, chromgebeizte Wolle gleichmäfsig und echt zu färben. Die Entwickelung der Farbstoffe kann auch auf der Faser vorgenommen werden, wobei die gefärbten Stränge nach der Behandlung mit salpetriger Säure 12 Stunden lang in ein acetat- oder alkalihaltiges Bad gelegt werden. Die Nüancen der so dargestellten Farbstoffe sind gelb- bis schwarzbraun. (Patentbl. **14**. 1094. DRP. 71178. 3/5. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes zur Herstellung des Farbstofftypus: H-Säure$<^{\text{p-Nitranilin}}_{\text{Benzidin—X}}$ das p-Nitranilin durch andere Amine der Benzol- und Naphtalinreihe, bezw. deren Sulfosäuren, so erhält man neue Azokombinationen, deren Eigenschaften und Nüancen von den früher beschriebenen analogen Farbstoffen jedoch nur sehr wenig abweichen. Sie erzeugen im allgemeinen dunkle, grauschwarze bis grünschwarze, Nüancen, zeigen einen hohen Grad von Echtheit und die bemerkenswerte Eigenschaft, sich auf chromgebeizter Wolle fixieren zu lassen. (Patentbl. **14**. 1114. DRP. 71 301. 15/11. 91. — III. Zusatz-Pat. zu 65 651. 28/2. 91.; C. **93**. I. 712 u. II. Zus.-Pat. zu 70 393; C. **93**. II. 989.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung schwarz färbender Azofarbstoffe.* An Stelle der im Hauptpatent und dessen Zusätzen genannten Komponenten lassen sich auch Amidonaphtole, Naphtylendiamine und Monalkyl-α-naphtylamine in Endstellung verwenden und mit den Kombinationsprodd. aus α-Naphtylamin mit Naphtylamindisulfosäuren vereinigen. Die so erhaltenen sekundären Diazofarbstoffe erzeugen säureechte schwarze Nüancen von bedeutender Intensität und grofser Waschechtheit. Das Verfahren zur Darstellung dieser Produkte schliefst sich völlig demjenigen des Hauptpatents an. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71 329. 27/1. 91. — IV. Zus.-Pat. zu 39 029. 3/7. 85; C. **88**. 266 u. III. Zus.-Pat. zu 58 699; C. **92**. I. 256.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Januar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 4. 24. Januar.

Anorganische Chemie.

Ludwig Staudenmaier-München, *Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate.* Vf. beschreibt einige Verbb., die er bei dem Vers., Dikaliumphosphat darzustellen, erhalten hat. I. *Molekularverbb. von Mono- und Dikaliumphosphat.* Monokaliumphosphat und K_2CO_3 reagieren ziemlich lebhaft unter CO_2-Entw. aufeinander; die Umsetzung ist aber nie eine vollständige, es bleibt immer Carbonat in Lsg., und es werden beim Eindampfen grofse Mengen von Monokaliumphosphat erhalten. — 1. $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O = 2K_2HPO_4.KH_2PO_4 + H_2O$. Läfst man 1 Mol. KH_2PO_4 auf $^1/_2$ Mol. K_2CO_3 einwirken, verdampft über H_2SO_4 und filtriert, solange sich noch Monokaliumphosphat ausscheidet, so kommt man schliefslich an einen Punkt, wo sich eine neue Verb. in reiner Form ausscheidet. Das Filtrieren der ziemlich zähflüssigen M. mufs unter Ausschlufs von Luft und Feuchtigkeit stattfinden. Das Salz hat obige Zus. u. bildet rhombische, nach einer Hauptaxe gestreckte, zentimerlange und 1—2 mm dicke Krystalle, all. l. in W. und zerfliefslich. Das Krystallwasser entweicht bei 80—100°, bei höherer Temperatur auch das Konstitutionswasser. Beim Vers., die Substanz umzukrystallisieren, erhält man Monokaliumphosphat. Das Salz ist identisch mit dem von BERZELIUS (Lehrb. d. Chemie [1845] **3**. 5. Aufl., 136) als Dikaliumphosphat beschriebenen Körper. — 2. $K_7H_5(PO_4)_4 = 3K_2HPO_4.KH_2PO_4 + 2H_2O$ wurde bei Anwendung von KOH statt K_2CO_3 erhalten. 50 g KH_2PO_4 wurden mit 23 g reinem KOH gemischt, mit 50 ccm W. unter Ausschlufs der Luftkohlens. bis zur Lsg. digeriert u. über H_2SO_4 verdunsten lassen. Nach einiger Zeit krystallisieren von voriger Verb. schon äufserlich verschiedene Krystalle von der angegebenen Zus. Die Krystalle sind nur undeutlich ausgebildet und noch zerfliefslicher, als die des vorigen Salzes. Aus den Mutterlaugen krystallisierte in feinen Nadeln ein Salz, welches vielleicht Trikaliumphosphat ist.

II. *Molekularverbb. von Orthophosphors. u. Monoalkaliphosphaten.* 1. *Fünffachsaures Kaliumorthophosphat*, $KH_5(PO_4)_2 = KH_2PO_4.H_3PO_4$, wurde erhalten durch Vermischen der Lsgg. von molekularen Mengen der beidem Komponenten und Eindampfen auf dem Wasserbade. Lange Nadeln, F. 127°, von stark saurem Geschmack und Rk. Beim Glühen entweicht W. u. Phosphors., und es hinterbleibt monometaphosphorsaures Kalium. — 2. *Fünffachsaures Natriumorthophosphat*, $NaH_5(PO_4)_2$, wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet lange Nadeln, welche mit dem Kaliumsalz im Habitus auffallenderweise völlig übereinstimmen, F. 131°. (Z. anorg. Ch. **5**. 383—96. 18/12. [8/11.] 93. München, mineral. Inst.) MUHLERT.

M. Rosenfeld, *Über die Einwirkung von Natrium auf Wasser.* Da beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine stumpfwinklig gebogene Eisenröhre, in welcher sich Natriummetall befindet, nach Vf. ohne Explosion in glatter Rk. sich W.-stoff bildet, welchem kein Sauerstoff beigemengt ist, so können sonstige derartige Explosionen nicht durch Verbrennung von Knallgas verursacht sein. Diese Explosionen werden wahrscheinlich durch die Bildung von Wasserstoffnatrium und darauffolgende plötzliche Dissociation dieser Verb. bewirkt; wird jedoch, wie bei obigem Vers., der Wasserstoff sofort bei seiner Entstehung fortgeführt, so ist die Bildung der explosiven Verb. ausgeschlossen.

Zur Darst. von chemisch reinem festen Ätznatron aus W. und Natrium unter gleichzeitiger Gewinnung von Wasserstoff verwendet man einen Eisentiegel, dessen Mündung durch eine auf den vorspringenden Rand aufgeschliffene Eisenplatte mit Hilfe eines mit Schraube versehenen Bügels luftdicht geschlossen ist.

Der Tiegel besitzt zwei gegenüber liegende Röhren einerseits zum Einblasen des Wasserdampfes, andererseits zur Ableitung des Wasserstoffes. Wird die Zufuhr von Wasserdampf nach Beendigung des H_2-Stromes rechtzeitig unterbrochen, so resultiert festes Ätznatron, welchem metallisches Eisen wahrscheinlich durch Zersetzung einer primär gebildeten Natriumeisenlegierung beigemengt ist. Silbergefäfse werden ebenfalls angegriffen. Da hierbei die Wasserstoffentwicklung sehr rasch und gleichmäfsig bis zur gänzlichen Zers. des Natriums erfolgt, und zugleich ein wertvolles Nebenprod. resultiert, so eignet sich diese Methode vielleicht auch zur Darstellung von Wasserstoff behufs Füllung von Luftballons.

Durch Zers. von Wasserdampf durch Natrium auf diese Weise läfst sich auch Natronlauge von bestimmter Konzentration darstellen, u. erhielt Vf. aus 23 g Natrium genau Normallauge. Man läfst hierbei einen langsamen Wasserdampfstrom durchstreichen, leitet den Wasserstoff mittels eines kurzen mit Glasrohr versehenen Kautschukschlauches in dest. W., spült Kautschukschlauch u. Glasröhre sorgfältig aus u. verwendet das vorgelegte W. zur Auflösung des entstandenen Hydroxyds.

Den eisernen Zersetzungstiegel liefert Paul Böhme in Brünn. (J. prakt. Chem. [2.] **48**. 599—601. 12/12. [Okt.] 93. Teschen; Z. physik.-chem. Unterr. **7**. 86—87.) Wachter.

Gunts und **Särnström**, *Wirkung des Kohlenoxyds auf fein verteiltes Eisen und Mangan.* Kohlenoxyd wird durch Eisenschwamm bei etwa 500° unter Bildung von Eisenoxydul und Kohlenstoff, durch Manganschwamm bei 400° unter Bildung von Manganoxydul und Kohlenstoff zerlegt, während bei sehr hohen Temperaturen die umgekehrte Rk. stattfindet. Im Hochofen erfolgt nach älteren Verss. die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel:

$$3FeO + CO = Fe_3O_4 + C,$$

da metallisches Eisen in diesem Teil des Hochofens noch nicht vorhanden ist. (Tekn. Tidskr. 1893. 61; Z. angew. Ch. 1893. 729. 15/12. 93.) Bodländer.

Karl Seubert, *Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.* Die Thatsache, dafs durch Eisenchlorid in trockenem Zustande oder in Lsg. aus Jodkalium Jod frei gemacht wird, ist lange bekannt und bildet die Grundlage der Duflos-Mohr'schen titrimetrischen Eisenbestimmungsmethode. Über den Verlauf der Rk. herrschen zwei verschiedene Ansichten, welche sich durch die beiden Formeln:

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J \quad \text{und}$$
$$FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + 3KCl + J$$

ausdrücken lassen. Ferner ist auch bekannt, dafs der Verlauf der Rk. von der Konzentration, von der Zeitdauer etc. abhängig ist, dafs sie bei starker Verdünnung überhaupt nicht mehr eintritt, u. dafs umgekehrt von verd. neutralen Ferrosalzlagg. Jod gebunden wird. Den Einfluss dieser verschiedenen Faktoren aufzuklären, hat Vf. mit A. Dorrer die folgende Arbeit (s. folg. Ref.) unternommen. (Z. anorg. Ch. **5**. 334—38. 18/12. [29/10.] 93. Tübingen.) Muhlert.

Karl Seubert und **A. Dorrer**, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff. — Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid in neutraler Lösung.* Es wurde hier der Einfluss des Massenverhältnisses und des zeitlichen Verlaufes der Rk. untersucht. Verwandt wurden $^1/_{10}$Normal-Lagg. von $FeCl_3$ und KJ. Da in ersterer das Atomverhältnis Cl:Fe nicht genau wie 3:1 war, wurde entsprechend HCl hinzugefügt. Übrigens war sie frei von Chlorür. Titriert wurde

mit $^1/_{10}$Normal-Thiosulfatlsg. und mit $^1/_{100}$Normal-Jodlsg. zurücktitriert. Die Verss. wurden in der Art ausgeführt, dafs die Lsg. in verschlossenen, damit ganz zu füllenden Flaschen in Wasserbäder von möglichst gleichmäfsiger Temperatur eingeführt wurden. Bei den Verss. mit viel $FeCl_3$, wo Jod sich in fester M. ausschied, erwies es sich als vorteilhaft, dasselbe mit CS_2 zu extrahieren und diese Lsg. zur Titration zu verwenden, umsomehr, als das bei der Umsetzung mit Natriumthiosulfat gebildete NaJ sonst wieder mit $FeCl_3$ unter Ausscheidung von Jod in Rk. trat. Auch bei sehr rasch verlaufender Rk. wurde dieser Kunstgriff angewandt, da so der Prozefs in einem gegebenen Momente wenigstens annähernd zum Stillstand gebracht werden konnte. In den Tabellen ist das freigewordene Jod ausgedrückt in Prozenten der theoretisch möglichen Menge. Um den Einfluss der Zeitdauer studieren zu können, wurden $^1/_{100}$ normale Lsgg. angewandt und zunächst der Einfachheit halber 1 $FeCl_3$ auf 1 KJ. Es wurden Jod frei gemacht:

Nach	15	Minuten	27,9% ,	nach	9	Stunden	54,0%
„	1	Stunde	37,6 „	„	15	„	56,5 „
„	3	„	45,5 „	„	19,5	„	57,9 „
„	5	„	49,7 „	„	24	„	58,9 „
				„	46	„	59,7 „

Für wachsende Mengen KJ ergab sich folgendes Bild:

Auf 1 Mol. $FeCl_3$:

			1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ.
Nach	15	Minuten	27,9	50,4	62,5	74,5	79,7	93,4
„	1	Stunde	37,6	59,8	73,9	82,8	89,6	96,5
„	3	„	45,5	69,5	85,4	89,9	94,7	96,1
„	5	„	49,7	73,8	87,3	92,4	94,8	96,0
„	8	„	53,7	76,9	90,5	93,4	—	96,0
„	16	„	56,9	82,3	—	—	95,1	—
„	19	„	57,8	83,4	91,8	93,8	—	—
„	24	„	58,9	—	91,7	94,1	—	—
„	43	„	59,9	86,5	—	—	—	—.

Folgende Kurventafel veranschaulicht das Anwachsen der freiwerdenden Jodmenge noch besser.

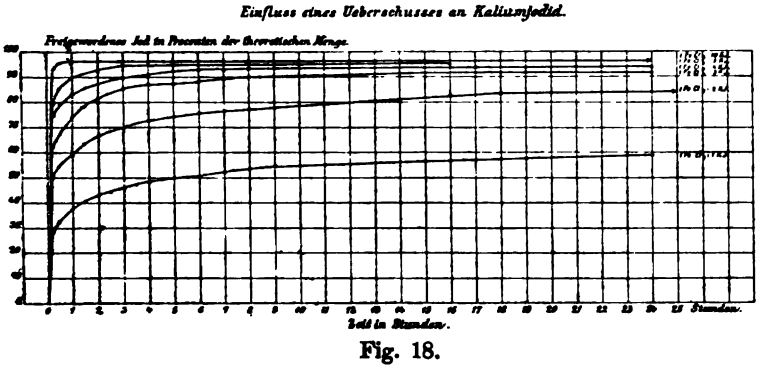


Fig. 18.

Für den Fall, dafs Eisenchlorid im Überschufs angewandt wird, erhält man Werte, welche in folgender Kurventafel wiedergegeben sind.

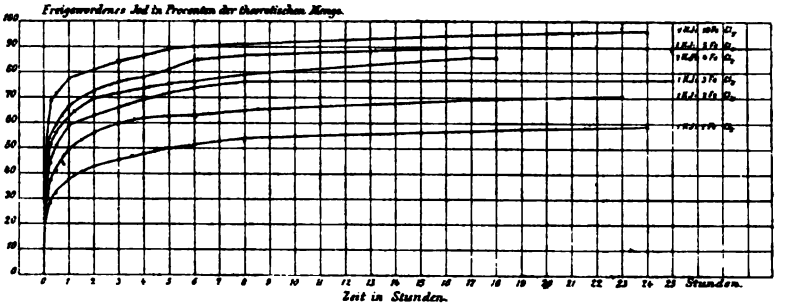


Fig. 19.

Es ergiebt sich daraus, daſs ein Überschuſs von Eisenchlorid weniger fördernd auf die Rk. einwirkt als ein Überschuſs von Kaliumjodid. (Forts. folgt.) (Z. Anorg. Chem. **5**. 339—353. 18/12. [29/10.] 93. Tübingen.) MUHLERT.

Thomas Moore, *Über die Oxydation von Kobaltokaliumcyanid.* Die Umwandlung des Kobaltokaliumcyanids in die Kobaltiverb. bei Ggw. von Blausäure wird gewöhnlich durch die Formeln ausgedrückt:

$$2K_4CoCy_6 + 2H_2O = K_6Co_2Cy_{12} + 2KOH + H_2 \text{ oder}$$
$$2K_4CoCy_6 + 2H_2O + O = K_6Co_2Cy_{12} + 2KOH + H_2O.$$

Es findet bei dieser Umwandlung eine Absorption von Luftsauerstoff statt. Dieselbe ist aber stärker, als der zweiten Gleichung entspricht, und beträgt in alk. Lsg. fast das Doppelte der berechneten Menge, wobei die Fl. eine tief braunrote Farbe annimmt. In saurer Lsg. wird nicht soviel Sauerstoff absorbiert, sondern etwa das $1^1/_2$fache der nach der zweiten Gleichung berechneten Menge, und die Lsg. hat gelbe Farbe. Nebenprodd. der Rk. hat der Vf. nicht aufgefunden und nimmt deshalb an, daſs mindestens zwei Kobalticyanide existieren; beim Kochen wandeln sich die Lsgg. unter Entwicklung von Sauerstoff in Lsgg. von $K_6Co_2Cy_{12}$ um. Die Unters. soll fortgesetzt werden. (Chem. News **68**. 295—96. Numea, Neu-Caledonien.) BODL.

Thomas Moore, *Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nickelkaliumcyanid.* Taucht man einen Zinkstreifen in eine ammoniakalische salmiakhaltige Lsg. von Nickelkaliumcyanid, so tritt nach PAPASOGLI eine Rotfärbung auf, deren Ursache bisher nicht erkannt ist. Dieselbe Rotfärbung läſst sich durch Zinnchlorür oder durch Natriumamalgam in der Lsg. von Nickelcyankalium hervorrufen. Bei Zutritt von Luft verschwindet die Färbung. Die durch Einw. von Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre entstehende tiefrote Fl. scheidet aus Silbernitratlsg. metallisches Silber aus, aus Quecksilberchloridlsg. einen grauen Nd., aus Bleiacetat und Wismutnitrat einen schwarzen Nd., aus Arsentrioxyd einen braunen Nd. und reduziert langsam Goldchloridlsg. Auſser durch Luft wird die Lsg. durch Kaliumpermanganat, Dichromat, Wasserstoffsuperoxyd und andere Oxydanzien entfärbt. Salzsäure fällt aus der Lsg. einen sehr unbeständigen orangegelben Nd., der sich in Alkalien mit roter Farbe l., an der Luft schmutzigblaue Farbe annimmt und beim Trocknen selbst in einem Wasserstoffstrome in ein Gemisch von Nickeloxyd und Nickelcyanid zerfällt. Es wurden die Reduktionswirkung der roten Lsg. auf Silbernitrat und die Absorption von Luftsauerstoff quantitativ bestimmt. Es absorbieren 58,7 g Ni etwa 7500 ccm atmosphärischen und 6—7000 ccm an Silber gebundenen Sauerstoff; letztere Zahl ist vermutlich deshalb kleiner, weil sich etwas reduziertes Silber in der Cyankaliumlsg. wieder löst. Die Zahlen entsprechen ziemlich genau der Absorption von

zwei Atomen Sauerstoff durch drei Atome Nickel, so daſs also bei Bildung der orangefarbenen Verb. das Nickelcyanid $Ni(CN)_2$ in eine Verb. der Form Ni_3X_2 übergeht, worin X einem Atom eines einwertigen Elementes entspricht. Der Vf. will die Untersuchung fortsetzen. (Chem. News **68**. 295. 22/12. 93. Numea, Neu-Caledonien.) BODLÄNDER.

S. P. L. Sörensen, *Kritische Präparatenstudien. I. Über die Darstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen.* Die im Handel vorkommenden sog. reinen Verbb. enthalten gew. Pb, Cu, As, Fe, Al, Zn, Mn, alk. Erden und SiO_2, sowie Co in den Ni-Verbb. u. umgekehrt Ni in den Co-Verbb. Am schwierigsten ist die Trennung von Co u. Ni. Das von LANGIER (LIEBIG's Ann. **9**. 267) auf die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Ammoniak begründete Verf. liefert für Co ziemlich gute Resultate, ist aber sehr zeitraubend. Durch fraktionierte Fällung mit NaOH nach ANTHON BÜCHNER's Rep. **9**. 44 lassen sich Cu und Fe entfernen, aber nicht Ni, Co und Zn voneinander trennen. Die FISCHER'sche Trennung mittels KNO_2 (POGG. Ann. **12**. 477) ist unbequem wegen der groſsen Mengen Nitrit, welche nötig sind. Wenn man nach HEINRICH ROSE (POGG. Ann. **71**. 545) die schwachsauren Lsgg. mit Chlor sättigt u. mit $BaCl_2$-Kobaltidhydroxyd fällt, ist das aus dem Filtrat gefällte Ni noch Co-haltig. Die LIEBIG'sche Methode (LIEBIG's Ann. **41**. 291), das Co in Kobaltidcyankalium umzuwandeln, ist wegen des Arbeitens mit groſsen Mengen Cyankalium lästig. Eine gute Methode mit vorzüglichen Ausbeuten (s. u.) ist die CLAUDEL'sche (LIEBIG's Ann. **80**. 278), welche darauf beruht, das Co in Chlorpurpureokobaltchlorid überzuführen. Durch Digerieren von neutralen Co- und Ni-Salzlsgg. mit Chlorkalk nach PATERA (J. pr. Chem. **67**. 21) wird zuerst Co gefällt, aber nicht frei von Ni. Es lassen sich aber nach dieser Methode reine Ni-Verbb. darstellen. Zu verwerfen ist die THOMPSON'sche Methode (Centr.-Bl. **63**. 954), zu einer schwach saueren Lsg. von $NiCl_2$ und $CoCl_2$ $CaCl_2$ und NH_4Cl zuzusetzen und alles in bestimmten Verhältnissen durch eine Lsg. von Ammoncarbonat $CaCO_3$ und $CoCO_3$ zu fällen. Reine Ni-Verbb. kann man erhalten, wenn man (s. u.) nach ROSE (Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, 1871) die Chlorürlsgg. mit starkem NH_3 fällt und die Ammoniakverbb. unter Zutritt der Luft umkrystallisiert. Das Verf. von GUYARD (Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 509), beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfide in Cyankalium, kann zur Reinigung von Co-Verbb. benutzt werden. DIEVELL (C. r. **89**. 803) setzt zu der Lsg. des Nitrats oder Sulfats einen groſsen Überschuſs von Phosphorsalz und Ammoniumdicarbonat, erwärmt zum Kochen, setzt etwas NH_3 zu und kocht wieder, wodurch Kobaltoammoniumphosphat gefällt wird. Die Methode ist brauchbar, erfordert aber groſse Mengen von Phosphorsalz (s. u.). Die Methode von DELVAUX (C. r. **92**. 723), das Co durch NH_3 u. $KMnO_4$ in Kobaltidammoniakverbb. überzuführen, die durch KOH nicht gefällt werden, ist langwierig, giebt aber gute Ausbeute an Ni-Salz. Nach ILINSKI und KNORRE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 699), Co aus saurer Lsg. durch α-Nitroso-β-naphtol zu fällen, hält Vf. ebenfalls für unpraktisch, da zur vollständigen Fällung des Co ein Überschuſs von Nitrosonaphtol erforderlich sei.

Experimenteller Teil. *Nickel.* Als Ausgangsmaterial diente Nickel in Würfeln von etwa 90% Ni, Spuren von Pb, 5—6% Cu, 1—2% Co, etwas Zn, Fe u. Al, Spuren von Mn, Ca, C und SiO_2. Zur Gewinnung reinen Materials führt Vf. das Ni in Ammoniaksulfat oder Nickelchlorürammoniak über. — a. Darst. des Ammoniumnickelsulfats. Die Ni-Lsg., erhalten durch L. von 10 g Rohnickel in HNO_3, Eindampfen und Aufnehmen mit W., wird zunächst durch H_2S von Cu und Pb befreit, dann Na_2CO_3 zugesetzt, bis ein beim Kochen bleibender Nd. auftritt, und dann nochmals H_2S durchgeleitet und, wenn der Nd. sich nicht weiter vermehrt, mit etwas Natriumacetat versetzt u. nach ½ Stde. H_2S hindurchgeleitet. Nach DIEVELL's Methode wird dann zu einer Lsg. von 100—125 g Ammoncarbonat 60 g Natriumphos-

phat und 10 g NH_4Cl in ca. 300 ccm W. von 40—50° C. die Nickellsg. gefügt und langsam zum Kochen erwärmt, wobei sich der gebildete Nd. wieder l. (wenn nicht, wird etwas NH_3 zugesetzt). Alles Kobalt kann nun als Ammoniumkobaltphosphat abgeschieden werden, wenn man $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. (nicht mehr und nicht weniger) kocht. Das Filtrat wird mit ca. 50 ccm konz. H_2SO_4 übersättigt u. auf 150 ccm eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Ammonnickelsulfat fast vollständig ab. Dasselbe wird umkrystallisiert und mit W. und A. gewaschen. Ausbeute ca. 50 g. Das Salz ist rein bis auf geringe Spuren von Co. Auch DELVAUX' Methode (l. c.) hat Vf. mit Vorteil angewandt. Die Ausbeute ist noch besser, und das Ni enthält nur höchstens 0,02% Co. — b. Darst. von Nickelchlorürammoniak. Der Vorteil dieser Reinigungsweise ist, daſs man nicht erst Cu und Zn zu entfernen braucht, dagegen liefert sie nicht so gute Ausbeute wie die vorige. Das rohe Nickelsalz wird in möglichst wenig W. gelöst u. mit so viel NH_3-W. versetzt, daſs das erst ausgeschiedene Nickelhydroxyd sich wieder löst, filtriert, dann setzt man 25 ccm einer bei 20—30° gesättigten Lsg. von NH_4Cl in Ammoniakwasser u. saugt Luft durch die Lsg. Nun setzt man ammoniakalische Salmiaklsg. zu, solange noch ein Nd. entsteht, filtriert und wäscht mit derselben Lsg., dann mit Ammoniakwasser und schlieſslich mit A. Ausbeute 20—30 g Salz für 10 g Ni. Das Salz wird eventuell noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Es ist dann vollständig rein. Zur Prüfung der Ni-Salze wird am besten nach ILINSKY-KNORRE Nitrosonaphtol benutzt. Zu einer Lsg. von halbverd. Salzs. der Nickellsg. zugesetzt, bringt es bei Anwesenheit von Co einen scharlachroten Nd. hervor. Cu und Eisen geben auch Ndd., sind also erst zu entfernen.

Kobalt. Als Ausgangsmaterial diente ein Kobaltcarbonat, welches beim Auflösen in HCl nur einen geringen Rückstand hinterlieſs. Zur Reinigung benutzte Vf. mit Vorteil nur die Umwandlung in Chloropurpureochlorid nach JÖRGENSEN (**90**. II. 543) mit Tetraminsalz als Durchgangsglied. 20 g $CoCO_3$ werden in möglichst wenig halbverd. HCl gelöst, zu der k. filtrierten Lsg. setzt man ein Gemisch von 250 ccm konz. Ammoniakwasser, 50 g Ammoncarbonat und 250 ccm W. und oxydiert durch dreistündiges Durchleiten von Luft. Dann wird unter Zusatz von 150 g NH_4Cl bis zum Brei eingedampft und unter Umrühren HCl bis zur schwachsauren Rk. zugesetzt, dann mit NH_3 übersättigt (das Gesamtvolum betrage 400—500 ccm). Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist alles Tetraminsalz verschwunden. Durch Zusatz von 300 ccm konz. HCl wird das Chlorpurpureochlorid abgeschieden und mit verd. HCl und dann mit A. gewaschen. Ausbeute 34,5 g. Um NH_3-freie Kobaltverbb. daraus zu erhalten, glüht man es zuerst schwach in einer Porzellanschale, dampft ein paarmal mit konz. Salpeters. zur Trockne und erhitzt, bis keine Stickoxyde sich mehr entwickeln. Zur Prüfung auf Ni dient dient die Phosphorsalzprobe. Ni wird in der Reduktionsflamme reduziert. Man kann es von einem Goldkorn aufnehmen lassen und dasselbe dann wieder in die Oxydationsflamme mit Phosphorsalz bringen. Es lassen sich noch $^1/_{200}$ mg Ni nachweisen. Oder man setzt zu $^5/_6$ der Co-Lsg. Cyankalium bis zur Lsg. des entstehenden Nd., läſst dann wieder Co-Lsg. zufließen, bis eben ein bleibender Nd. entsteht, kocht, filtriert in 100 ccm NaCl-Lsg. u. erwärmt zum Kochen, wodurch bei Anwesenheit von Ni ein schwarzer Nd. entsteht (eventuell l. man denselben wieder und verfährt noch einmal auf dieselbe Weise). Es konnten so noch in $^1/_4$ g Co 0,03% Ni nachgewiesen werden. (Z. anorg. Ch. **5**. 354—73. 18/12. [30/10.] 93. Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranstalt.) MUHLERT.

Theodore William Richards und **Hubert Grover Shaw**, *Über die Cupriammoniumdoppelsalze.* 1. *Cupriammoniumacetobromid* erhält man durch Schütteln von 6 g Cupribromid mit 10 ccm A. u. 10 ccm gesättigter NH_3-Lsg., bis alles Kupfer in das Cupriammoniumbromid verwandelt ist. Den hellblauen Nd. löst man durch Zusatz von 60—70 ccm A. und 16 ccm Eg. Man läſst abkühlen, langsam verdunsten

und erhält dann tiefblaue Krystalle von D. 2,134 und der Formel $Cu(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$. Das Salz ist in reinem A. swl., wird durch W. in Cuprihydroxyd, Ammoniumacetat und Ammoniumbromid zers. und l. sich ohne Zersetzung in einer konz. wss. Lsg. von A., Ammoniumacetat und Ammoniumbromid. — 2. *Ammoncupriammoniumacetochlorid* entsteht in jeder Lsg., die Kupfer, Chlor und überschüssiges NH_3 enthält, auf Zusatz von A. Die Substanz bildet blaue Tafeln der Zus. $Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2$. — 3. Ein *komplexes Cupriammoniumacetochlorid* der Zus. $[Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2]_2$. $3NH_4C_2H_3O_2 + 7H_2O$ entsteht, wenn man Cuprichlorid mit einem grofsen Überschufs von konz. Ammoniak behandelt, den Überschufs vorsichtig mit Eg. neutralisiert, A. zusetzt und langsam verdunsten läfst. Man erhält blaue, grofse Krystalle mit einem Stich ins violette, die in wenig W. ohne Zers. l. sind, durch viel W. zers. werden und an der Luft W. und NH_3 verlieren. — 4. *Cupriammoniumformibromid*, $Cu(NH_3)_2BrCHO_2$, bildet sich unter denselben Bedingungen, wie die entsprechende Essigsäureverbindung, und hat ähnliche Eigenschaften. — 5. Läfst man konz. Lsgg. annähernd äquivalenter Mengen von Cuprichlorid und Ammoniumacetat verdunsten, so erhält man hellgrüne, nahezu kubische Krystalle des *Doppelsalzes* $CuCl_2.2NH_4C_2H_3O_2$. — 6. Wenn man zu einem Gemisch von Cupribromid, A. und so viel NH_3-Lsg., um alles Kupfer in Lsg. zu halten, vorsichtig HBr fügt, bis das NH_3 gesättigt ist, so bilden sich langsam tiefindigoblaue, fast schwarze Krystalle von *Tetrammontricupriammoniumbromid*, $3Cu(NH_3)_2Br_2.4NH_3$. Die Krystalle sind in A. fast unl., werden durch W. zers. und verlieren in feuchtem Zustand NH_3. Beim Erwärmen gehen sie in das olivengraue Salz, $Cu(NH_3)_2Br_2$, über. Versuche in gleicher Richtung werden fortgesetzt. (Amer. Chem. J. **15**. 642—53.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

W. R. Stone und **H. N. Mac Coy**, *Die elektrische Oxydation von Glycerin.* In einer durch H_2SO_4 angesäuerten 100%igen Glycerinlsg. bildete sich bei der Elektrolyse durch einen Strom von 0,2—0,3 Amp. unter Temperaturerhöhung eine Substanz, die FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte reduzierte und anscheinend *Glyceral* war; dasselbe konnte indessen nicht isoliert werden. Später trat der Geruch von Acroleïn auf. Eine durch Natriumnitrat leitend gemachte neutrale Glycerinlsg. zeigte dieselben Veränderungen bei der Elektrolyse. Eine durch Natronlauge alk. Glycerinlsg. färbte sich zuerst gelb und wurde dann sauer. Die Gelbfärbung konnte von einer Polymerisierung des ursprünglich entstandenen Glycerals zu Glycerose oder Glykose herrühren. Um die Bildung von Säure möglichst zu verhüten, wurde die alk. Lsg. während der Elektrolyse auf 20° erhalten und ein Strom von nur 0,1 Ampère angewandt. Nach längerem Stehen der so erhaltenen Lsg. bei 20° verschwand deren ursprüngliche Fähigkeit, FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte zu reduzieren. Die Ggw. von *Glycerose* wurde durch die Bildung einer geringen Menge eines bei 200° schm. *Hydraxons*, und durch die Vergärung durch Hefe nachgewiesen. — Versuche, inaktive Glycerinsäure durch Krystallisation ihrer Salze mit alk. Erden oder aktiven Alkaloiden in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen, sind den Vff. nicht gelungen. (Amer. Chem. J. **15**. 656—60. Purdue Univ.) BODLÄNDER.

W. Fahrion, *Über die Oxydation der fetten Öle.* Vf. hat nach seiner kürzlich (**93**. II. 1037) mitgeteilten Methode weitere Verss. über die Oxydation der fetten Öle angestellt. 1. *Oxylinolsäuren.* Als Material diente Cottonöl, dessen Fetts. aus 40% Öls. und 60% Linols. bestehen. Für die Isolierung der gebildeten Oxys. wurde die vom Vf. schon früher (**91**. II. 735) vorgeschlagene Extraktion mit PAe. in Anwendung gebracht. Derselbe l. nur die unoxydierten Fettss., die Oxyfettss. bleiben zurück. Das Cottonöl wurde von Sämischleder aufsaugen gelassen u. dieses mehrere Monate

an der Luft im Sonnenlichte anfgehängt, dann in kleine Stücke zerschnitten und mit Ä. extrahiert. Der ölige Rückstand gab folgende Zahlen: Jodzahl 25,8 (im ursprünglichen Öl 109,2), Säurezahl 30,1 (0,8), Fettss. 42,5%, Oxyfettss. 30,1%, Jodzahl der Fettss. 32,1, Jodzahl der Oxyfettss. 30,5. Die daraus isolierten Oxyfettss. bildeten zum Teil (1.) unl., zum Teil (2.) ll. Ba-Salze. Aus dem Verhältnis von C : H ergab sich, dafs Oxydationsprodukte der Linols. gebildet waren. Die SS. waren jedoch nicht einheitlich, sondern (1.) ein Gemisch von Di- und Tri-, (2.) ein solches von Tri- und Tetraoxylinols. Bei kürzerer Oxydation wurde ein Gemisch von Mono- u. Di-, bei längerer (über ein Jahr) Oxydation ein Gemisch von der Zus. der Trioxylinols. erhalten. Möglicherweise ist Tetraoxylinols. das letzte auf diese Weise entstehende Oxydationsprodukt. — 2. *Oxylinolensäuren.* Leinöl, dessen flüssige Fettss. nach HAZURA aus 5% Öls., 15% Linols., 15% Linolens. und 65% Isolinolens. bestehen, wurde auf Sämischleder 10 Tage der Luft ausgesetzt. Das Ätherextrakt bildete einen gelben Sirup, der sich vom polymerisierten Leinöl durch Geruch u. Konsistenz leicht unterschied und infolge seines Gehaltes an Oxyfettss. eine bleibende Emulsion mit W. gab. Jodzahl 66,1 (im ursprünglichen Öl 175,8), Säurezahl 18,5 (2,9), Fettss. 48,2%, Oxyfettss. 31,1%, Jodzahl der Fettss. 102,8%, Jodzahl der Oxyss. 47,5. Die gebildeten Oxyss. bilden ein Gemisch von Di-, Tri- und Tetraoxylinolens., bez. -isolinolens. Das lange Zeit (1 Jahr) der Luft ausgesetzte Leinöl enthält noch Glycerin und auch noch unoxydierte Fettss. Das Endprodukt der Oxydation scheint auch hier Tetraoxys. zu sein. — 3. *Oxyjecorinsäuren.* Dorschleberthran, nach Methode Vfs. oxydiert, gab ein dickes, rötlichgelbes Öl, welches in PAe. völlig l. war. Jodzahl 86,0 (im ursprünglichen Thran 171,0), Säurezahl 33,5 (7,8), Fettss. 68,4%, flüssige Oxyss. 9,2%, feste Oxyss. 4,8%. Die flüsaigen Oxyss. hatten die Zus. einer Trioxyjecorins., die festen einer Pentaoxyjecorins. Vf. bildet sich nach diesen und früheren Verss. folgende Ansicht über die Oxydation der ungesättigten Fettss. Die SS. mit nur einer doppelten Bindung liefern nur flüchtige Oxydationsprodukte. Bei SS. mit mehreren doppelten Bindungen wird nur an einer dieser Stellen je ein O addiert, die andere bleibt unverändert. Aufserdem werden noch Hydroxylgruppen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff eingeschoben. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt die Fl. und die Löslichkeit in Ä. der Oxyss. ab, und die Löslichkeit ihrer Barytsalze in W. zu. In den oxydierten Ölen sind die SS. als Glyceride enthalten. (Chem.-Ztg. **17**. 1848—50. 16/12. 93.) MUHLERT.

A. Hilger, *Das Fett der Samen der Kaffeefrucht.* Das Fett der Kaffeebohnen ist bei gewöhnlicher Temperatur fl., von gelber Farbe und von schwach saurer Rk., frei von Cholesterin, und besteht aus den Glycerinestern der Ölsäure mit kleineren Mengen der Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester und enthält 7% freier Ölsäure. — Die Unters. führte TRETZEL aus. (Forschungsberichte über Lebensm. **1**, 42. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

E. J. Bevan, *Notiz über einen abnormen Schmelzpunkt.* Ein aus reinem Schweinefett durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. erhaltenes krystallinisches Prod. schmolz unmittelbar nach dem Einfüllen in die Kapillare bei 47°, nachdem es aber einen Tag aufbewahrt worden war, bei 61,5°. Nach dem Schmelzen erstarrte die bei 61,5 geschmolzene M. bei 45,5°. Dasselbe ergab sich, als das Fett in weiten Röhren geschmolzen wurde. Wurde ein Teil des einen Tag aufbewahrten Inhalts einer Röhre kurze Zeit in die Flamme gehalten und dann erkalten gelassen, so zeigte der erhitzte Teil den niedrigen, der nicht erhitzte den höheren F. Die Umwandlung der niedriger schm. Modifikation in die höher schmelzende erfolgt also durch Aufbewahrung in der Kälte allmählich, die umgekehrte Umwandlung in der Hitze schnell. Man kann auch die höher schm. Modifikation aus der niedriger schmelzenden schnell erhalten, wenn man die Temperatur allmählich erhöht. Taucht man ein Rohr mit eben er-

starrtem Fett in W. von 43°, so bleibt es fest, wird bei 47° flüssig, erstarrt bei weiterer Temperaturerhöhung bei 53° und schmilzt erst wieder bei 62°. Welche Zus. der unbekannte Körper hatte, u. ob er ein einfaches Glycerid oder ein Gemisch mehrerer war, wird nicht angegeben. (Analyst **18**. 286—87. [1/11.* 93.] BODLÄNDER.

P. C. Freer, *Über die Einwirkung von Natrium auf Aceton.* (LIEBIG's Ann. **278**. 116—40; C. **94**. I. 69.) ARENDT.

T. H. Easterfield und **W. J. Sell**, *Studien über Citrazinsäure.* Teil II. (Forts. zu **93**. II. 574.) Erhitzt man Diammoniumcitrat mehrere Stunden in einem offenen Gefäfs auf 130°, so entstehen etwa 6% *Citrazinsäure.* Deren Äthyläther giebt bei Erhitzung mit konz. NH_3 in einem geschlossenen Gefäfs das Ammoniumsalz von *Citrazinamid.* Citrazinamid, $C_5H_4NO_2.CONH_2$, wird durch Natriumamalgam zu *Citrazinylalkohol*, $C_5H_4NO_2.CH_2OH$ reduziert, und daneben entsteht eine kleine Menge des isomeren *Hydrobenzoins.* Der A. krystallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen, bei 158° schm. Säuren. Die Lsg. reagiert gegen Lackmus stark sauer. (London Chem. Soc. [7/12. 93.*]; Chem. News **68**. 303. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

W. E. Stone, *Die Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen.* Durch Erhitzen von 3 g Xylose aus Stroh [$(\alpha)_D$ 18,5°] mit Natriumacetat und 21 ccm Essigsäureanhydrid auf 105° wurde ein hellgelbes, schweres Öl erhalten, welches krystallinisch erstarrte, in w. A. l., in Ä. und Bzl. ll., in k. W. unl., in w. W. ll. war. Das aus W. umkrystallisierte Prod. war *Tetracetylxylose*, $C_5H_6O_5(CH_3CO)_4$; dieselbe hat bitteren Geschmack, F. 123,5—124,5° u. $(\alpha)_D$ — 25,43° ohne Multirotation. FEHLING'sche Lsg. wird erst nach längerer Erhitzung reduziert. Die *Tetracetylarabinose* bildet ein bei — 7,6° erstarrendes Öl von $(\alpha)_D$ + 26,39°, bitterem Geschmack u. der Zus. $C_5H_6O_5(CH_3CO)_4$; das Prod. ist in k. W. unl., in w. W. unter Zers. l. und reduziert FEHLING'sche Lsg. bei kurzer Erhitzung. *Benzoylderivate* von Arabinose u. Xylose konnten in reiner Form nicht gewonnen werden. Das aus Xylose erhaltene Prod. von F. 164—165° war krystallinisch, das aus Arabinose wurde durch Zusatz von Eis zur alkoh. Lsg. als amorpher, flockiger, bei 68—69° schm. Nd. erhalten. Beide waren geruch- und geschmacklos und ohne Einw. auf kochende FEHLING'sche Lsg. Die Analysen keines Prod. ergaben die Formel eines bestimmten Benzoylderivates, da beide Massen anscheinend Gemenge waren. (Amer. Chem. J. **15**. 653—56. Purdue Univ.) BODLÄNDER.

W. E. Stone und **W. H. Test**, *Die Kohlehydrate der Frucht der Kentuckyschen Kaffeenufspflanze, Gymnocladus canadensis.* Die Früchte von Gymnocladus canadensis sind schotenförmig und enthalten zwei bis sechs harte Samenkörner, welche in einer gummiartigen Masse liegen. Aus 40 Schoten wurden 1300 g Gummi gewonnen, welches 52% W. enthielt. Durch Extraktion mit 78%igem A. wurden die Zuckerarten von unl. Bestandteilen isoliert. Es fanden sich etwa 15% der Trockensubstanz *Rohrzucker* und etwa ebensoviel *Glykose.* Der unl. Gummi lieferte bei der Inversion *Glykose* u. eine Pentose, die wahrscheinlich *Arabinose* ist. Der Vf. nimmt an, dafs der Körper, aus dem die beiden Kohlehydrate entstanden sind, einheitlich ist, u. nennt ihn *Glucoaraban.* (Amer. Chem. J. **15**. 660—63. Purdue. Univ.) BODL.

C. Loring Jackson u. **W. H. Warren**, *Die Reaktionen von Natriumalkoholaten mit Tribromtrinitrobenzol.* II. Teil. (Vergl. **91**. I. 660.) Durch die Unterss. der Vff. und von LOBRY DE BRUYN (**91**. I. 139) ist festgestellt worden, dafs bis jetzt drei m-Nitroverbb. bekannt sind, in welchen die Nitrogruppe durch Alkoxylgruppen ersetzt werden kann: Dinitrobenzol, symmetrisches Trinitrobenzol und symmetrisches Tribromtrinitrobenzol. Wahrscheinlich übt auch die Stellung der Bromatome einen Einfluſs auf die Ersatzfähigkeit der Nitrogruppen aus, weil sich im Trinitrobenzol nur eine, im Tribromtrinitrobenzol zwei Nitrogruppen ersetzen lassen. Bei der Einw.

von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol ist Abkühlung nicht nötig, da auch bei gewöhnlicher Temperatur *Tribromnitroresorcindiäthyläther* entsteht. Neben dem letzteren bildet sich auch *Trinitrophloroglucintriäthyläther*, $C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3$, F. 119 bis 120°. Derselbe wird bei Zutritt von Wasserdampf aus der Luft durch das entstehende Natriumhydroxyd in den *Trinitrophloroglucindiäthyläther*, $C_6OH(OC_2H_5)_2(NO_2)_3$, F. 89°, oder in *Trinitrophloroglucin*, $C_6(OH)_3(NO_2)_3$, verwandelt; letzteres schmilzt nicht bei 158°, wie BENEDIKT angab, sondern bei 167°. Es finden daher nebeneinander die Rkk. statt:

$$C_6Br_3(NO_2)_3 + 3NaO.C_2H_5 = C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3 + 3NaBr.$$
$$C_6Br_3(NO_2)_3 + 2NaO.C_2H_5 = C_6Br_2NO_2(OC_2H_5)_2 + 2NaNO_2.$$

Wird das Trinitrotribrombenzol statt in Ä. in Bzl. gel., so bildet sich mehr von dem Phloroglucinäther, als wenn nur A. Lösungsmittel ist. Bei quantitativer Unters. der Rk. zeigte sich, daſs die Menge des Natriumnitrits in einer Reihe von Verss. konstant blieb und bei Anwendung von A. und Bzl. 33,49% vom Stickstoff des angewandten Tribromtrinitrobenzols als Nitrit abgespalten wurden, bei Anwendung von A. allein 45,92%. Bei der Abspaltung von Brom zeigte sich das umgekehrte Verhalten, doch waren die Einzelresultate sehr schwankend. Worauf die Wirkung des Bzls. beruht, konnte nicht festgestellt werden. Die Bestimmung der organischen Reaktionsprodd. bestätigte die durch Bestimmung des Nitrils und Bromids erhaltenen Resultate.

Es wurde ferner die Einw. anderer Alkoholate auf Tribromtrinitrobenzol untersucht. Bei Anwendung von Natriummethylat entstand *Trinitrophloroglucindimethyläther*, $C_6(OCH_3)_2OH(NO_2)_3$, F. 77—78°. Aus Natriumpropylat wurde der *Normaltripropyläther von Trinitrophloroglucin* erhalten. Derselbe bildet gelblichweiſse Tafeln vom F. 109—110°. Die entsprechende *Triisopropylverbindung* hat F. 130°. Mit Natriumbenzylat entstand als Hauptprodukt der *Trinitrophloroglucintribenzyläther*, F. 171°; daneben bildet sich auch *Benzylbromid*, welches nicht infolge einer Nebenreaktion entstanden sein kann, sondern wahrscheinlich durch die Rk.:

$$3C_7H_7ONa + C_6Br_3(NO_2)_3 = C_6(ONa)_3(NO_2)_3 + 3C_7H_7Br.$$

Ähnlich wie die übrigen Alkoholate wirken auch Isobutylat und Isoamylat. Bei der quantitativen Unters. der Reaktionsprodd. der einzelnen Alkoholate zeigten sich bei keinem die konstanten Werte für das Nitrit, wie beim Äthylat. Im allgemeinen war bei Anwendung von A. allein als Lösungsmittel mehr Nitrit entstanden, als bei Anwendung von A. und Bzl. Die Menge des abgespaltenen Stickstoffs scheint abzunehmen, wenn das Molekulargewicht des A. zunimmt. Die Einwirkungsdauer scheint auf den Verlauf der Reaktion geringen Einfluſs zu üben, doch ist es möglich, daſs bei den höheren Alkoholen ein gröſserer Einfluſs stattfindet und die Unregelmäſsigkeit der Resultate verursacht hat.

Bei der Einw. von Natriumäthylat auf den Triphenyläther von Trinitrophloroglucin wurde nicht die Nitrogruppe abgespalten, sondern die Phenylgruppe wurde durch die Äthylgruppe ersetzt. Der *Trinitrophloroglucintriäthyläther* hat F. 119 bis 120°. Tribromnitroresorcindiäthyläther wird durch Natriumäthylat unter Ersatz von zwei Atomen Brom durch Wasserstoff in *Bromnitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_2BrNO_2(OC_2H_5)_2$, F. 115°, verwandelt. (Amer. Chem. J. **15**. 607—42. Harvard College.) BODL.

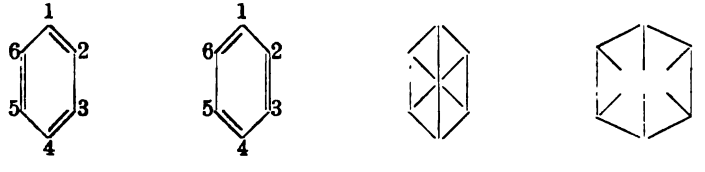
Ad. Claus, *CXXXV. Über die Konstitution des Benzols.* Auf Grund seiner Studien über die Reduktionsprodd. der Phtalsäure nahm v. BAEYER (**92**. II. 166) für das Benzol die Diagonalformel und die zentralen Bindungen unter der Beschränkung an, daſs Parabindungen nur so lange existieren, als der Benzolkern intakt bleibt, daſs also die Sprengung einer einzigen Parabindung den Übergang der beiden anderen Zentralbindungen in doppelte Bindungen zur Folge habe. Das Phloroglucin spricht

hingegen v. BAEYER als ein Abkömmling des KEKULÉ'schen Benzols mit wirklich drei doppelten Bindungen an und folgert hieraus, daſs der Benzolkern in zwei Zuständen existieren könne, die als tautomer zu betrachten seien, in dem Sinne, daſs jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukomme. Indem diese Ansicht von der Doppelexistenz des Benzolkernes die Meinung hervorrufen könnte, als ob die Diagonalformel mit der vom Vf. (**88**. 1028; **89**. II. 362; **91**. I. 56. 970 etc.) gegebenen Interpretation für die Chemie des Benzols nicht ausreiche, verwahrt sich Vf. gegen die Annahme der diagonalen, besser zentralen Bindungen als einfache Parabindungen. Das Wesen der aromatischen Verbb. führt Vf. gerade auf den gemeinschaftlichen Ausgleich der inneren Valenzen in einem gemeinschaftlichen Schwerpunkt zurück, so daſs die sechs inneren zentral vereinigten Valenzen vermöge ihrer gegenseitigen Beziehungen bald wie einfache Parabindungen, bald wie Orthobindungen — ohne ausschlieſslich das eine oder das andere zu sein — in Rk. treten können. Es ist demnach ein Gegensatz der Zentralformel des Vfs. und der KEKULÉ'schen Benzolformel nicht vorhanden, und erscheint letztere nur als ein einzelnes bestimmtes Lösungsschema der ersteren.

Vf. wendet sich ferner gegen den von STOHMANN (1893) aus seinen kalorimetrischen Unterss. über die hydrierten Abkömmlinge des Benzols gezogenen ersten Schluſs, daſs im Benzolkern auf Grund der thermischen Verhältnisse nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein könnten. Zieht man die Verbrennungswerte der einzelnen Verbb. an sich in Betracht, so erscheinen Benzol und Dihydrobenzol als endotherme, dagegen Tetrahydrobenzol sowie die weiter hydrierten Derivate als exotherme Verbb. Dieser Umschlag erklärt sich durch eine prinzipielle Änderung der Bindungsform, insofern als die charakteristische Bindungsart des Benzolkernes in dem Dihydrobenzol noch erhalten ist und mit dem Übergang der Dihydro- in die Tetrahydroverb., d. h. mit der Auflöung einer zweiten inneren Bindung im Sechserring aufhört. Die CLAUS'sche Theorie der zentralen Benzolbindung bringt allein diese Energieverhältnisse der durch Addition gebildeten Benzolderivate zum direkten Ausdruck u. erhält durch die STOHMANN'schen Resultate eine wesentliche Stütze.

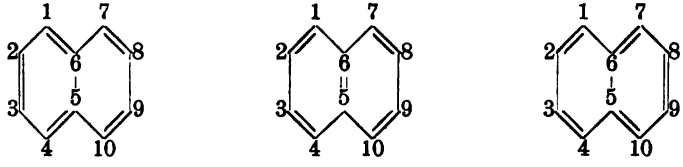
Hinsichtlich der Veröffentlichung von W. MARCKWALD (**93**. II. 33): „Über die Konstitution der Ringsysteme" ist durch die Annahme, daſs in dem Ringsystem des Benzolkernes jedes der sechs Kohlenstoffatome mit seiner dritten für den Zusammenhalt des Kernes verwendeten Valenz nicht an ein bestimmtes Kohlenstoffatom konstant gebunden erscheint, sondern infolge freier Oszillation diese dritte Valenz abwechselnd mit der dritten Valenz bald des einen, bald des anderen der ihm benachbart im Benzolring stehenden Kohlenstoffatome zum Ausgleich kommen läſst, die erste Station auf dem Wege zu der Theorie der zentralen Bindungsform erreicht. Für die zwei von MARCKWALD dargestellten Oszillationsphasen des Benzols (I. u. II.) ergiebt sich als einheitlicher graphischer Ausdruck entweder die Diagonalformel (III.) oder die zentrische Formel v. BAEYER's (IV.).

I. II. III. IV.



Auch durch Einführung des Begriffes von den hin- und herwechselnden Doppelbindungen wird die KEKULÉ'sche Formel noch nicht zu einer wahren Konstitutionsformel, sondern ist auch hier nur ein Auslösungsschema, das sich auf die Wiedergabe und Erläuterung einer bestimmten Richtung der Benzolkonstitution beschränkt.

In konsequenter Durchführung der Oszillationstheorie sollte man entgegen der MARCKWALD'schen Annahme, daſs im Naphtalin die Kernvalenzen zu starren Verbb. festgelegt seien, gerade für das Naphtalin die verdoppelte Oszillationsfähigkeit der Kohlenstoffatome 5 und 6 nach beiden Ringsystemen hin erwarten und drei Oszillationsschemata für dasselbe voraussetzen:



Diese drei abgeleiteten Oszillationsformeln erscheinen nun ebenfals als einzelne Auslösungsschemata der zentralen Naphtalinformel des Vfs.

Daſs im Naphtalin und seinen Derivaten der Charakter als Benzolabkömmling nicht mehr deutlich hervortritt, rührt daher, daſs im Naphtalin die Verhältnisse komplizierter sind, und daſs bei den Rkk. die kombinierten, ineinandergreifenden inneren Bindungsbeziehungen zweier Ringsysteme sich geltend machen.

Das für das Naphtalin Gesagte gilt auch für das Chinolin, nur liegen hier wegen des Stickstoffgehaltes des einen Ringes die Verhältnisse noch etwas komplizierter, wie vom Vf. näher ausgeführt wird.

Auch hinsichtlich der Pyridinbildung aus aromatischen Aminen zeigt es sich nach den Ausführungen des Vfs., daſs unter Umständen Faktoren maſsgebend sind, welche mit der Hypothese, „es komme auf das Vorhandensein einer Doppelbindung an," in keiner Beziehung stehen.

In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daſs die Theorie der zentralen Bindungen im Benzol auch in den Lehrbüchern Eingang findet (Lehrbuch der organ. Chemie von FR. KRAFFT, Leipzig u. Wien, DEUTICKE 1893), und berichtigt in dem kurzen Lehrbuch von BERNTHSEN die unrichtige Bezeichnung der zentralen oder Diagonalformel als KÖRNER'sche Formel. (J. prakt. Chem. [2.] **48**. 576—95. 12/12. 93. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Hilger und **Fr. Tretzel**, *Der Gerbstoff der Theeblätter*. Über diesen Gegenstand lagen bisher sich widersprechende Angaben von PELIGOT, MULDER, ROCHLEDER, HLASIWETZ, G. MOLIN, EDER, STENHOUSE, REMBOLD u. a. vor. MULDER erklärte die Theegerbsäure für Eichengerbsäure, ROCHLEDER sprach aufserdem von Boheasäure, HLASIWETZ fand aufser Boheasäure Gerbsäure, Gallussäure, Oxalsäure und Quercetinverbb., STENHOUSE fand keine Gallussäure, REMBOLD erhielt aus dem Gerbstoff weder Gallussäure noch Zucker. — Reiner grüner Thee wurde mit sd. W. erschöpft, die filtrierten Auszüge zum dünnen Sirup konz. und mit trocknem Essigäther unter Zusatz von A. ausgeschüttelt, die Ä.-Mischungen destilliert u. der Rückstand mit W. gel. Chlorophyll blieb ungel.; der Gerbstoff wurde aschefrei erhalten als schokoladefarbenes Pulver, ll. in W., A., Aceton, Essigäther, swl. in Ä., unl. in Chlf. Die wss. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tiefblau gefärbt. Der Gerbstoff erwies sich als *Digallussäureanhydrid*, $C_{14}H_{10}O_9$. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid wurde eine *Pentaacetylverb.*, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$, schwachgelbe M. erhalten, die mit warmer 1 + 10 verd. H_2SO_4 ein braunrotes Anhydrid, *Phlobaphen* (Digallussäureanhydrid — H_2O), lieferte u. Gallussäure; Zucker war nicht nachzuweisen. Durch Erhitzen mit Na_2CO_3-Lsg. wurde der Theegerbstoff aus der Acetylverb. regeneriert. — Der Theegerbstoff besitzt also keinen Glykosidcharakter. (Forschungsberichte über Lebensm. **1**. 40—42. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

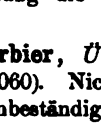
A. Stock, *Bemerkungen zur Abhandlung*: *„Zur Kenntnis der Auramine"*. Die Bemerkung in der Mitteilung über Auramine (**93**. II. 44), daſs bei Einw. von wss.

Ammoniak auf zweifach substituierte Auramine teils Spaltung in Keton und Amin, teils Bildung von nicht substituiertem Auramin eintritt, und daſs die Auraminbildung um so mehr in den Vordergrund tritt, je basischer der Amidrest des angewandten substituierten Auramins ist, gilt nur dann, wenn die Rk. unter gleichen Konzentrationsverhältnissen der Auraminlsgg. stattgefunden hat.

Ein Hervortreten der Auraminbildung vor der Spaltung in Keton u. Amin tritt auch mit Zunahme der Konzentration ein, und stellt bei konzentrierten Lsgg. die Auraminbildung die Hauptreaktion dar. (J. prakt. Chem. [2.] **48**. 601. 12/12. 93.)

WACHTER.

Ph. Barbier, *Über die acyklischen Isomeren des Borneols* (Schluſs, vgl. S. 80 u. **93**. II. 1060). Nicht alle in der Natur vorkommenden Alkohole $C_{10}H_{18}O$ repräsentieren die unbeständige optisch-isomere Form. Eine beständige Form stellt dar das *Rhodinol*, K_{16}. 124—125°, D^0. 0,8896, Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -2^0\,37'$, welchem ECKART diejenige Formel zugeschrieben hat, welche Verfasser in den oben zitierten Arbeiten für das Licareol und seine Modifikationen wahrscheinlich gemacht hat. Aus diesem Grunde u. deshalb, weil bei der Oxydation des Rhodinols Valeriansäure gebildet wird, schreibt Verfasser dem Rhodinol die nebenstehende Konstitutionsformel zu. Das Rhodinol bildet ein Dichlorhydrat, K_{18}. 145—147°, D^0. 1,054, welches bei der Einw. von Kaliumacetat und Eg. in Dipenten übergeht. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Rhodinol kein Limonen, wie dies die unbeständigen Formen thun, sondern nur einen Rhodinolessigester, K_{15}. 130—131°, D^0. 0,9214.



Bei der Verseifung liefert dieser Essigester wiederum Rhodinol. Demnach ist also Rhodinol das beständige linksdrehende Isomere, das zugehörige unbeständige rechtsdrehende Isomere ist bisher unbekannt. Auſser diesen zwei Isomeren entsprechen obiger Formel noch zwei in entgegengesetztem Sinne drehende Stereoisomere, welche Vf. im linksdrehenden unbeständigen *Linalol* u. seinem rechtsdrehenden beständigen Isomeren aufgefunden hat. Das Linalol, K_{14}. 98—100°, D^0. 0,8869, Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -11^0\,55'$, liefert, wie das Licareol, bei der Oxydation einen Aldehyd und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$, liefert aber auch bei dieser Gelegenheit nebenbei Valeriansäure, was für die obige Formel spricht. Das Linalol bildet ein Tetrabromür u. ein Dichlorhydrat. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht neben einem Limonen der Linalolessigester, K_{14}. 125,5°, D^0. 0,9402, welch' letzterer bei der Verseifung einen neuen Alkohol, das *rechtsdrehende Rhodinol*, K_{14}. 123°, D^0. 0,9021, liefert. Neben dem rechtsdrehenden Rhodinol entsteht noch die racemische Form, welche mit dem *Geraniol* identisch ist. Dem Geraniol ist daher statt der von SEMMLER gewählten die obige Konstitutionsformel beizulegen. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 998 bis 1008. 20/12. 93.)

FROMM.

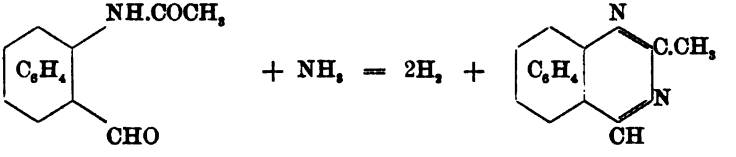
Samuel C. Hooker, *Die Darstellung und Eigenschaften von Bromlapachol.* Durch direkte Einw. von Brom auf Lapachol kann *Bromlapachol* nicht erhalten werden, wohl aber durch Reduktion des (**93**. I. 573) beschriebenen Dibromlapachons. Bromlapachol krystallisiert in goldfarbenen Tafeln vom F. 170—171° und geht bei Auflösung in konz. H_2SO_4 in *Brom-β-lapachon* über. Letzteres ist dem Lapachon in seinem Verhalten sehr ähnlich und wird durch die Einw. von HBr in *Brom-α-lapachon* verwandelt und aus letzterem durch Auflösen in konz. H_2SO_4 wiedergewonnen. Brom-α-lapachon ist eine hellgelbe, bei 178° schm. Substanz. Die isomere p-Verb. ist orangerot und schm. bei 205°. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.]; Chem. News **68**. 303. 22/12. 93.)

BODLÄNDER.

C. Paal, *Über Chinaxolin-Synthesen.* (I. Mitteilung.) In Gemeinschaft mit M. BUSCH stellte Vf. (**89**. II. 977; **90**. II. 616) die ersten sauerstofffreien Dihydrochin-

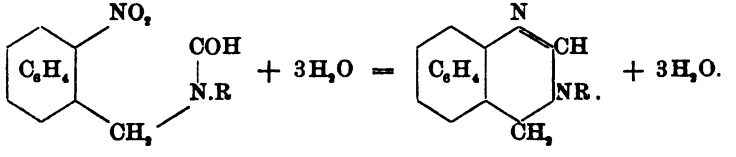
azoline auf dem von LELLMANN vergeblich versuchten Wege dar. Bei Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbb. des Formanilids und des o- u. p-Formotoluids entstehen o-nitrobenzylierte Formylbasen. Letztere werden auch aus o-Nitrobenzylchlorid und den entsprechenden aromatischen Aminen durch Formylierung der zunächst entstehenden o-Nitrobenzylbasen erhalten. Diese schwachbasischen o-nitrobenzylierten Formylbasen geben bei der Reduktion unter Wasserabspaltung direkt Derivate des Dihydrochinazolins. Bei energischer Reduktion (Na und A.) addieren diese Basen noch 2 H unter Bildung von Tetrahydrochinazolinen.

Durch Oxydation entstehen Ketochinazoline. GABRIEL und JANSEN (**90.** II. 788; **92.** I. 86) gelangten zu dem freien Dihydrochinazolin, und M. BUSCH (Erlangen 1893) zu dem freien Tetrahydrochinazolin. Die Synthese des freien Chinazolins gelang noch nicht, dagegen wurden von A. BISCHLER (**91.** I. 624; **92.** II. 973; **93.** II. 267. 368) sauerstofffreie Abkömmlinge desselben erhalten:



Zum Zweck des Nachweises der allgemeinen Giltigkeit der vom Vf. und BUSCH aufgefundenen synthetischen Methode wurde eine Reihe von Dihydrochinazolinsynthesen durchgeführt. Ferner wurden einige dem Phenyldihydrochinazolin nahestehende Chinazolinderivate dargestellt, um deren physiologische Wirkungen kennen zu lernen. In letzterer Beziehung erwiesen sich nach F. PENZOLDT die folgenden (s. u.) Dihydrochinazoline teils wegen ihrer Unlöslichkeit, teils wegen der stark giftigen Wirkung als unbrauchbar. Das salzsaure Phenyldihydrochinazolin (salzsaures Orexin) übt nach PENZOLDT eine hungererregende Wirkung aus.

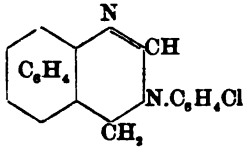
Als Ausgangsmaterial dienten p-Chlor- und p-Bromanilin, p-Phenetidin, m-Nitranilin und Allylamin, aus welchen mittels o-Nitrobenzylchlorid die entsprechenden o-nitrobenzylierten Basen resultieren, die formyliert und reduziert sämtlich Dihydrochinazoline liefern:



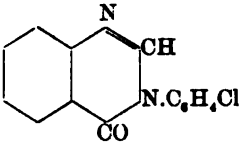
Es kondensieren sich demnach die Formylverbb. der o-Nitrobenzylbasen, besonders leicht zu Chinazolinen, u. bildet hiervon nur die o-Nitrobenzylformyl-m-amidobenzoësäure (PAAL und FRITZWEILER, **93.** I. 305) eine Ausnahme. I. *Synthese des 3(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins* von **W. Krückeberg.** o-Nitrobenzyl-p-chloranilid, $C_6H_4(NO_2)(CH_2.NH.C_6H_4Cl)$ (F. 85°, gelbe, zugespitzte Prismen aus Bzl.-Lg; ll. in Bzl., Chlf., CS_2), giebt beim Kochen (2—3 Stunden) mit konz. Ameisensäure (4—5-faches Gewicht) o-Nitrobenzyl-p-chlorformanilid, $C_6H_4(NO_2)—CH_2—N(COH)—C_6H_4Cl$ (F. 110°, flache Nadeln aus A.) und dieses mit Sn u. HCl oder Zinnchlorür in alkoh. Lsg. das *3(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolin* (I.) (F. 143°; weiſse Nadeln oder Blätter aus A.; ll. in h. A., Eg., Chlf.; swl. in Lg.). — Derivate der Chinazolinbase: 1. Zinndoppelsalz, $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl.SnCl_2$ (F. 189°, weiſse, glänzende Nadeln aus HCl-haltigem A.). — 2. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl$ (F. 240° unter Zers., Nadeln, l. in h. A.). — 3. Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}ClN_2.HCl)_2PtCl_4$ (F. 317°, gelber,

krystallin. Nd.). — 4. Pikrat, $C_{14}H_{11}ClN_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 192°, gelbe, seideglänzende Nadeln aus Eg.) u. a. m. — 5. *3(n)-p-Chlorphenyl-4-ketodihydrochinazolin* (II), $C_{14}H_9ClN_2O$ (F. 177°, schwach gelbl. Nadeln, ll. in A. etc.), mittels $KMnO_4$, liefert

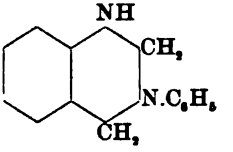
I.



II.



III.



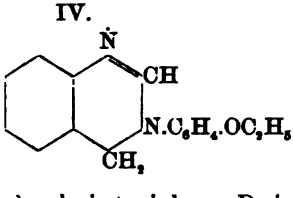
ein bei 192° schm. Chlorhydrat (Nadeln) und ein bei 315° schm. Platindoppelsalz (orange Blättchen). — 6. *3(n)-Phenyltetrahydrochinazolin* (III) (identisch mit der von Busch und Paal beschriebenen Verb.), mittels Na in h. alkoh. Lsg. erhalten.

II. *Synthese des 3(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins von* **F. Koch.** o-Nitrobenzyl-p-bromanilin, $C_6H_4(NO_2)(CH_2NH.C_6H_4Br)$ (F. 82—83°; nach O. Widmann F. 84—85°; rotgelbe Tafeln, resp. gelbe Prismen aus A.), wird zu o-Amidobenzyl-p-bromanilin, $C_{13}H_{13}BrN_2$ (F. 104°, weifse Nadeln aus A.) reduziert, beim Kochen mit konz. Ameisensäure in o-Nitrobenzyl-p-bromformanilid, $C_{14}H_{11}BrN_2O_3$ (F. 105°, Prismen aus A.) übergeführt und dieses durch Reduktion in *3(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolin*, $C_{14}H_{11}BrN_2$ (F. 142°, Blätter, resp. glänzende, weifse, flache Nadeln aus A.) verwandelt.

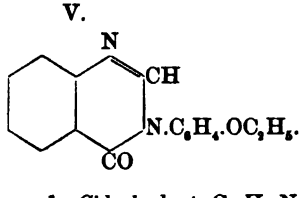
Derivate des letzteren: 1. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}BrN_2.HCl$ (F. 268° unter Zers., weifse Nadeln aus alkoh. Salzsäure). — 2. Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}BrN_2.HCl)_2PtCl_4$, weifser Nd. — 3. Pikrat, $C_{20}H_{14}N_5O_7Br$ (F. 202°, gelbe Nadeln aus h. Eg. — 4. *3(n)-p-Bromphenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{14}H_9BrN_2O$ (F. 174° schwach gelbl. Nadeln aus A.), durch Oxydation mittels $KMnO_4$. — 5. *3(n)-Phenyltetrahydrochinazolin* (III), $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 119°, s. o.), mittels Na in alkoh. Lsg.

III. *Synthese des 3(n)-p-Phenetyldihydrochinazolins* von **S. Küttner.** o-Nitrobenzyl-p-phenetidin, $C_6H_4(NO_2)(CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5)$ (F. 52°, blutrote Tafeln, resp. Blätter aus verd. A.) aus o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und p-Phenetidin (2 Mol.), giebt mit Sn u. HCl p-Phenetylindazol (Paal **91**. I. 877), ferner mit konz. Ameisensäure o-Nitrobenzylformyl-p-phenetidin, $C_{16}H_{16}N_2O_4$ (F. 96°, farblose, durchsichtige Tafeln aus Bzl.), welches beim Erwärmen mit Sn und HCl zu *3(n)-p-Phenetyldihydrochinazolin* (IV), $C_{16}H_{16}N_2O$ (F. 109°, farblose Tafeln oder Blätter aus Ä. oder

IV.



V.

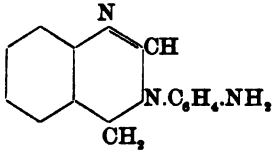


Bzl.-Lg.) reduziert wird. — Derivate des letzteren: 1. *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{16}N_2O.HCl$ (F. 207°, Nadeln oder Blättchen). — 2. *Platindoppelsalz* (F. 206°, goldgelbe, glänzende Flitter aus HCl-haltigem A.). — 3. *Pikrat*, $C_{22}H_{20}N_5O_8$ (F. 194°, gelbe, glänzende Nadeln aus Eg.). — 4. *Ketobase* (V) (F. 154°, Blättchen auz A.), mittels $KMnO_4$. — 5. *3(n)-p-Phenetyltetrahydrochinazolin*, $C_{16}H_{18}N_2O$ (F. 124°, perlmutterglänzende Blättchen aus Ä.), mittels Na in alkoh. Lsg.

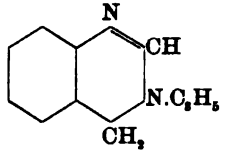
IV. *Synthese des 3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins* von **A. Neuburger.** o-Nitrobenzyl-m-nitranilin, $C_6H_4(NO_2)(CH_2NH.C_6H_4.NO_2)$ (F. 142—143°, gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen aus A.) erhalten durch Schmelzen von o-Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin, giebt mit konz. Ameisensäure o-Nitrobenzylformyl-m-

nitranilin, $C_6H_4(NO_2)$—$CH_2N(COH).C_6H_4.NO_2$ (F. 140°, schwach graue Prismen aus h. Eg.) und dieses durch Reduktion mittels Sn und HCl in alkoh. Lsg. *3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin* (VI), $C_{14}H_{13}N_3$ (F. 147°, flache Nadeln aus verd. A.; weiße Blätter aus W. und Bzl.-Lsg.).

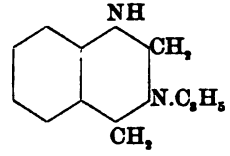
VI.



VII.



VIII.

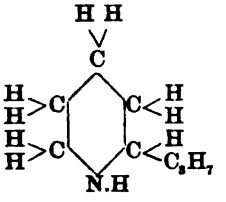


Derivate des letzteren: 1. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{13}N_3.2HCl$ (F. 230—232°, weiße Nadeln, ll. in W.). — 2. *Zinndoppelsalz* (F. 264°, schwach gelbliche Nadeln). — 3. *Platindoppelsalz*, $C_{14}H_{15}N_3PtCl_6$ (Z. 240° unter Schwarzfärbung, gelbe Nädelchen aus h. alkoh. Salzsäure). — 4. *Pikrat*, $C_{26}H_{19}N_9O_{14}$ (F. 189°, gelber, krystallinischer Nd.). — 5. *Jodwasserstoffsaures Jodmethylat*, $C_{16}H_{19}N_3J_2$ (F. 153°, große Krystalle aus W.), mittels Jodmethyl; scheidet bei Zusatz von Natronlauge das *m-Methylamidophenyldihydrochinazolinjodmethylat* (F. 185°, Prismen aus h. W.) ab. — 6. *m-Amidophenyltetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{15}N_3$ (F. 156°, weiße, glzd. Nädelchen mittels W.; Blättchen aus Ä.), durch metall. Natrium in alkoh. Lsg.; liefert u. a. ein *Chlorhydrat* (F. 210° unter Schwärzung, weiße Nadeln).

V. *Synthese des 3(n)-Allyldihydrochinazolins* von **Stollberg**. o-Nitrobenzylallylamin, $C_6H_4(NO_2)(CH_2.NH.CH_2.CH : CH_2)$ (fast farbl. Öl; swl. in W., ll. in Mineralsäuren), aus o-Nitrobenzylchlorid u. Allylamin, durch sein Chlorhydrat, $C_{12}H_{14}N_2O_2.HCl$ (F. 136—137°, Nadeln aus A.-Ä.) gereinigt, giebt mit konz. Ameisensäure o-Nitrobenzylformallylamin, $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (dickes, gelbliches Öl), welches bei der Red. mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg. das *3(n)-Allyldihydrochinazolin*, (VII.), $C_{11}H_{12}N_2$ (K. 280—290° nicht ganz unzersetzt; schwach gelbl., leicht bewegliches Öl von coniinartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack, fast unl. in W., ll. in verd. Säuren, A. etc.), liefert. Derivate des letzteren: 1. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{12}N_2.HCl$ (F. 165°, weiße Nadeln aus A.-Ä.; farbl. Tafeln aus absol. A.). — 2. *Platindoppelsalz*, $C_{22}H_{26}N_4PtCl_6$ (F. 191—192°, dunkelgelbe Körner). — 3. *Saures Oxalat*, $C_{11}H_{12}N_2.C_2H_2O_4$ (F. 172°, weiße Prismen aus A.-Ä.; gefiederte Nadeln aus W.; ll. in h. W.), dient zur Reindarstellung der freien Base. — 4. *Pikrat*, $C_{17}H_{15}N_5O_7$ (F. 172—173°, gelbe, seideglzd. Nadeln oder Flitter aus h. A.). — *Allyltetrahydrochinazolin*, (VIII.), $C_{11}H_{14}N_2$ (K. 270—272°, farbl., leicht oxydierbares Öl von basischem Geruch, l. in Ä.), mittels Na in alkoh. Lsg.; liefert das *saure Oxalat*, $C_{11}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$ (F. 164°, wasserklare, zugespitzte Prismen aus der alkoh. Lsg. mittels Ä.). (J. pr. Chem. [2] **48**. 537—75. 12/12. 93. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Simon, *Über das Isoconicin und den asymmetrischen Stickstoff. Antwort an Herrn Ladenburg.* Vf. entwickelt die Theorie, welche ihn zu einer Kritik der Arbeit LADENBURG's veranlaßt (vgl. **93**. II. 1062). Es wird angenommen, daß die Kohlenstoffatome u. das Stickstoffatom des Piperidinringes in einer Ebene — Ringebene — liegen. Vf. unterscheidet nunmehr drei Fälle. 1. Im nicht substituierten Piperidinring ist es gleichgültig, ob das mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatom in der Ebene des Ringes oder auf der Senkrechten zu dieser Ebene, welche durch das Stickstoffatom geht, sich befindet. Da in beiden Fällen die Struktur eine Symmetrieebene besitzt, ist eine Isomerie mit optischer Aktivität nicht denkbar. — 2. In einem Piperidinring, in welchem ein Kohlenstoffatom (ausgenommen das paraständige) durch zwei identische Radikale ersetzt ist, ist es nicht mehr gleichgültig, ob das mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatom sich in der Ringebene befindet oder außerhalb der-

selben. Im ersteren Falle wäre eine Isomerie mit optischer Aktivität nicht, im letzteren wohl denkbar. Die von LADENBURG beim Tetrahydrochinoleïn gefundenen Verhältnisse entscheiden für den ersteren Fall. — 3. In einem Piperidinring ist ein Kohlenstoffatom derart substituiert, daſs es asymmetrisch wird, wie das beim Conicin der Fall ist. Nunmehr ist auſser der im vorigen Falle erwähnten Isomerie, welche von der Anordnung der Atome abhängt, noch eine neue, welche von der verschiedenen Natur der substituierenden Radikale abstammt, denkbar. Vf. macht sich demzufolge von der von LADENBURG entdeckten Isomerie der Isoconicine u. Conicine das folgende Bild, indem er der Darstellung zu Liebe die Ringe aufbricht:



H H H H H H	H H H H C_3H_7 H
C.C.C.C.C.N	C.C.C.C.Ċ . N
H H H H $\dot{C}_3H_7$	H H H H H
Isoconicine	Conicine
H H H H C_3H_7	H H H H H
C.C.C.C.Ċ.N	Ċ.Ċ.Ċ.Ċ.Ċ . N
H H H H H H	Ḣ Ḣ ḢḢ $\dot{C}_3H$, H

Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs asymm. dreiwertiger Stickstoff kein Drehungsvermögen erzeugt, wohl aber das vorhandene, von asymmetrischem Kohlenstoff erzeugte Drehungsvermögen beeinfluſst. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 949—52. 20/12. 93.)
FROMM.

A. Petit und **M. Polonovsky**, *Studie über Eserin.* Aus verdunstendem Bzl. krystallisiert *Eserin* in groſsen Krystallen, F. 105—106°, sein Stickstoffgehalt entspricht der Formel $C_{15}H_{21}N_3O$. Auſser dem Salicylat sind die bisher bekannten Salze der Base zerflieſslich. Vff. stellen das Benzoat, F. 115—116°, ll. in W. und A., wl. in Ä., das m-Kresotinat, F. 156—157°, unl. in Ä., das saure Citrat und das neutrale Tartrat dar. Mit Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid, sowie mit Phenylisocyanat entstehen aus dem Eserin noch nicht näher untersuchte Derivate, welche die Anwesenheit einer OH-Gruppe oder NH-Gruppe im Molekül des Eserins wahrscheinlich machen. Das Eserin bildet kein Phenylhydrazon, enthält daher keine Ketongruppe. Bei der Dest. mit Zinkstaub entstehen aus dem Eserin CO_2, Methylamin und ein Gemenge, welches aus einer Base, einer neutralen, in Säuren unl. Substanz u. einem phenolartigen Prod., F. 107°, besteht. Bei der Dest. mit KOH wird aus dem Eserin Methylamin, CO_2 und eine Base im Rückstand gebildet. Mit Jodmethyl bildet das Eserin ein Monojodmethylat, F. gegen 100°, welches bei der Zers. Methylamin, aber kein Dimethylamin liefert. Vff. schlieſsen, daſs das Eserin eine einsäurige, tertiäre Base, welche die $-NCH_3$-Gruppe enthält, darstellt; nur eines der drei Stickstoffatome erteilt dem Eserin basische Eigenschaften; dasjenige Stickstoffatom, welches durch CH_3 substituiert ist, nimmt das Jodmethyl nicht auf; ein Sauerstoffatom scheint phenolartig gebunden zu sein, ein anderes einer Carbonylgruppe, welche aber keine Ketogruppe ist, anzugehören. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1008—15. 20/12. 93. Mialhe. Lab. der Pharm.)
FROMM.

Medizinische Chemie.

John Helier, *Eine blasenziehende Farbe.* Vf. berichtet über die Erkrankung eines Vorarbeiters in einer Lederfabrik, dessen beide Hände und Vorderarme von

den Fingerspitzen bis zu den Ellenbogen geschwollen waren; die Finger waren wenigstens anderthalb mal so dick als normal. Die Haut war gelblich gefärbt, heiſs u. gerötet u. dicht mit kleinen Bläschen bedeckt. Der Patient hatte seit 14 Tagen mit *Hexanitrodiphenylamin* gearbeitet, das er auflösen und mit einem Schwamm auf Leder streichen muſste. Letzteres sollte zu Schuhen verarbeitet werden. (Brit. med. J. 1892. No. 19; Monatshefte f. pr. Dermat. **17**. 160.) PROSKAUER.

Wright, *Neues blutstillendes Mittel.* Man schneidet die Thymusdrüse eines Kalbes in kleine Stücke und maceriert sie während 24—36 Stdn. in einem Gemisch von 3—6 Tln. Natriumcarbonat, 15 Tln. Chlf. u. 3000 Tln. W. Man schüttelt das Ganze gut durch und läſst durch ein feines Filter gehen. Dann setzt man zu der Fl. 30 Tle. Chlorcalcium, filtriert und setzt nach und nach so lange kaustisches Natron in kleinen Mengen zu, bis die Fl. alkal. ist. Die Fl. wird in gut schlieſsenden Gefäſsen aufbewahrt, um die Verflüchtigung von Chlf. zu verhüten. Die Wunde wird mit der Fl. betupft. Bei starker Blutung ist es gut, die Wunde 1—2 Min. mit der Hand zu komprimieren, nachdem man das Mittel angewendet hat. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 547. 15/12. 93.) SACHSSE.

P. Jeserich und **F. Niemann**, *Über einige Fälle von Wurst- u. Fleischvergiftung.* Vff. schildern Fälle von Wurstvergiftungen, bei denen die chemischen Versuche ohne positives Resultat für das Vorhandensein eines z. Z. der Unters. noch giftig wirkenden Körpers verliefen. Im Anschluſs hieran wird ein Fall von Vergiftung durch einen Schinken beschrieben, welcher mit dem Tode der Vergifteten endete, u. in dem die Vff. das corpus delicti in nachweisbarer Form erhalten haben wollen. Wichtig bei diesen Mitteilungen ist, daſs man die leicht zersetzlichen giftigen Substanzen in verdorbenen animalischen Nahrungsmitteln durch Zusatz von A. konservieren kann. Der alkoh. Auszug wurde bei 40° eingedampft, der Rückstand in W. gel. Die wss. Lsgg. wirkten, subkutan Tieren beigebracht, tödlich. Vff. nehmen an, daſs die wirksame Subst. das Neurin sei, welches als Spaltungsprod. aus dem Lecithin (Cholin) durch Bakterieneinwirkung, gebildet wird. Besonders schnell geht die Überführung des Cholins in Neurin durch den Bac. subtilis vor sich, wie schon J. WEISS nachwies. Nach den Verss. der Vff. bewirken dies auch Bac. proteus und Bakt. coli commune. Von den Alkaloidrkk. fielen, sobald die Nahrungsmittel noch giftig wirkten, in deren Auszügen die Tanninfällungen am stärksten aus, woraus Vff. ebenfalls auf Neurin und Neuridin als Gifte schlieſsen. (Hyg. Rundsch. **3**. 813—18. Berlin.) PROSKAUER.

O. Schmiedeberg, *Über das Ferratin und seine diätetische und therapeutische Anwendung.* Nach BUNGE ist das Dotter der Hühnereier eine Verbindung von Eisen (0,29%) in org. Bindung mit einem Eiweiſskörper. Solche mehr oder weniger eisenreiche Verbb. hat MARFORI aus verschiedenen Organen isoliert. Vf. ist es nun gelungen, die obige Verb. aus der Schweinsleber darzustellen. Sie enthält durchschnittlich 6% Fe und kann kurz *Ferratin* genannt werden. Dasselbe ist die Eisenverb., welche wir mit den Nahrungsmitteln aufnehmen, und die sich in den Geweben als Reservestoff für die Blutbildung abgelagert findet; es verschwindet aus der Leber fast ganz, wenn man an einem Hunde, bei sehr eisenarmer Nahrung, in gröſseren Zwischenzeiten Blutentziehungen macht. Der Vorrat wird in diesem Falle für die Blutbildung verbraucht. Das Ferratin läſst sich bezüglich seiner physiolog. Bedeutung nicht durch andere Eisenverbb. ersetzen, weil diese entweder, wie die Ferrocyanide u. das diesen in chem. Hinsicht entspr. Hämoglobin u. seine Derivate, als Reserve- u. Nährstoffe unbrauchbar sind, oder wie die gewöhnlichen Eisensalze nicht vertragen werden. Es ist assimilierbar und stört nicht die Magen- und Darmfunktionen. Seine Resorption erfolgt unter verschiedenen, noch nicht näher festgestellten Bedingungen, bald reichlicher, bald in beschränkterem Maſse, im ganzen jedoch verhältnismäſsig langsam. Im Darmkanal muſs beständig ein Ferratin-Überschuſs vorhanden sein, um seine

Wirk. zu sichern, damit der Organismus so viel davon aufnehmen kann, als er braucht. Eine Überladung der Organe mit Fe ist dabei nicht zu befürchten. Die Ausscheidung erfolgt nie durch die Nieren. Das Ferratin ist also in erster Linie ein Nahrungsmittel, anzuwenden bei allen Fällen, wo sich die Erscheinungen einer wenig befriedigenden Ernährung u. Blutbildung bemerkbar machen.

Das Ferratin kommt als rotbraunes Pulver in den Handel, sowohl in freiem Zustande, als in W. unl. Substanz, also auch als Na-Verb., die sich in W. l. Die wss. Lgg. lassen sich als Zusatz zu flüss. Nahrungsmitteln verwenden. Bei Kindern sind Dosen von 0,1—0,5 g pro Tag ausreichend, bei Erwachsenen solche von 1—1,5 g, welche man auf einmal oder zu 2—3 Portionen verteilt nehmen lassen kann. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 953—56. 11/11. 93. Strafsburg i/E.) PROSKAUER.

R. Kobert, *Über Cangoura.* Unter diesem Namen wird in Salvator ein immergrünes Schlinggewächs, aus der Familie der Conaraceen, verstanden. Die Samen der Pflanze dienen zum Vergiften schädlicher Tiere; Vögel und spez. wilde Hühner sind gegen den wirksamen Stoff immun. Am empfindlichsten sind Hunde und wohl alle Fleischfresser. RENSON (Nouv. Remèdes **14**. 1892. No. 8) hat die Vergiftungserscheinungen näher beschrieben. Vf. hat die Verss. von RENSON nachgeprüft und dabei sowohl mit echten Samen und Früchten, als auch mit dem von diesem benutzten Fluidextrakte gearbeitet und an Hund, Katze und Frosch völlig wirkungslos gefunden. Da die angewandten Präparate möglichst frisch waren, so glaubt Vf., dafs das wirksame Prinzip der Cangoura, da es nicht flüchtig zu sein scheint, sich beim Trocknen der Samen sehr rasch zersetzt. Auch das Fluidextrakt bewahrt die Wirksamkeit nicht. Gifte, welche beim Trocknen völlig wirkungslos werden, enthält z. B. der gefleckte Zehrwurz (Arum maculatum), das Caladium, der scharfe Hahnenfufs (Ranuncul. acris), der Mauerpfeffer (Sedum acre) etc. Ein Krampfgift, welches beim Trocknen seine Wirkung verliert, ist, abgesehen von der Blausäure, aufser Cangoura noch nicht bekannt. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 929—30. Dorpat.) PROSKAUER.

J. Sjöquist, *Über die Harnstoffausscheidung bei Lebererkrankungen.* Um zu entscheiden, ob der Harnstoff, wie nach SCHRÖDER's Unterss. vielfach angenommen wird, zum gröfsten Teil in der Leber gebildet wird, prüfte Vf. nach der von MÖRNER und ihm angegebenen Methode (**91**. II. 230) die Stickstoffausscheidung in Fällen von Leberleiden. Als Regel ergab sich in 20 untersuchten Fällen eine Verminderung der Harnstoffabsonderung, sowie eine Vermehrung der Ammoniakausscheidung und der übrigen N-haltigen Subtsanzen im Urin. Mehrere der Fälle sprechen jedoch entschieden gegen die Auffassung, dafs die Leber die einzige Bildungsstätte des Harnstoffes ist. Die untersuchten Urine stammten von fünf Personen mit akuter Phosphorvergiftung und mit bedeutender Vermehrung des Ammoniakstickstoffes, sieben Fälle von Lebercyrrhose, ein Fall von katarrhalem Ikterus ohne nennenswerte Veränderung der gewöhnlichen N-Verteilung, sieben Fälle von Geschwulstbildung mit der vorher beschriebenen Veränderung der N-Verteilung. (Nord. med. Arkiv 1892. No. 36; Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 765.) PROSKAUER.

Eduard Spiegler, *Über Lokalreaktion infolge hypodermatischer Einverleibung chemischer Verbindungen.* Vf. hat Verss. mit Thiophen, Benzol, Sulfoharnstoff, Sulfoäthylharnstoff, Aceton, Propylamin, Trimethylamin, Allylamin, Taurin u. Cadaverin, meist bei Lupuskranken angestellt, indem die genannten Stoffe subkutan beigebracht wurden. In der That zeigten sich bei einigen derselben Lokalerscheinungen. Besonders waren dies die org. Ammoniakderivate, unter diesen speziell die Amine, welche Vf. als Lymphagoga aus diesem Grunde ansprechen möchte. Unter Bezugnahme auf die Tuberkulinwirkung glaubt Vf. den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs man von der Ansicht abgehen müsse, einzelnen bestimmten Körpern einen spezifischen Einfluſs auf erkrankte Gewebe zuzuschreiben; vielmehr bringt eine unbegrenzte Anzahl von

Körpern der verschiedenartigsten chem. Konstitution gleichartige oder ähnliche Wirkungen hervor. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 745—53. Wien.) PROSKAUER.

A. Jaquet, *Über die pharmakologische und therapeutische Wirkung des Malakins.* Vf. kritisiert die neueren Antipyretica, namentlich das Antipyrin, welche noch viele Nachteile besitzen. Deshalb hat er das von der Ges. f. Chem. Industr. in Basel fabrizierte Malakin, ein *Salicylderivat des p-Phenitidins*, $C_6H_4.(OC_2H_5).N.HC.C_6H_4(OH)$, auf seine therapeutische und pharmakol. Wirkung hin geprüft. Das Malakin schm. bei 92° C., ist unl. in W., wl. in k., zl. in h. A. In kohlensaurem Natrium ist es unl., dagegen l. in Natronlauge als Natriumverb. Schwache Mineralsäuren (z. B. 0,3%ige HCl) zers. das Präparat unter Bildung von Salicylaldehyd u. p-Phenitidin.

Dosen von 2 g werden von Kaninchen gut vertragen; 20 Min. nach Darreichung des Mittels erscheint die Salicylrk. im Harn, 12—18 Stdn. nachher ist sie wieder verschwunden. Das Präparat hat keinen Einfluſs auf den Blutdruck, wohl aber auf die Körpertemperatur, indem es in Dosen von 2 g in kurzer Zeit die Temperatur um 3° herabsetzt. Gute Resultate erzielte Vf. mit dem Mittel als Antirheumaticum und Antineuralgicum. Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet; seine milde und langsame Wirkung läſst die Anwendung auch bei abgeschwächten Patienten zu. (Corresp.-Bl. Schweiz. Ärzte; Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 425—26.) PROSKAUER.

R. v. Jaksch, *Über den Eiweiſsgehalt krankhafter Ergüsse.* Zur Bestimmung diente das KJELDAHL'sche Verf.; die Zers. geschah in Kolben von härtestem Glase mit kurzem Halse, welcher letztere durch einen eingeschliffenen, unter stumpfem Winkel gebogenen und konisch verlaufenden Ansatz verlängert werden kann. Dieser Kolben wurde auch zum Abwägen der Substanz benutzt, wobei er durch eine Kautschukkappe verschlossen war. Es betrug der N-Gehalt in 100 g Fl. bei:

Lebercirrhose	1,45%	Kystadenoma ovarii sin.	1,24%
(Wassergehalt 93,09)		Ovarialcyste	0,41 „
Dsgl. $^3/_4$ Jahre später	0,59 „	Dsgl.	1,40 „
(Wassergehalt 95,61)		Dsgl.	0,38 „
Carcinom des Peritoneums	0,80 „	Punktionsflüssigkeit bei Carcinom peritonei	0,71 „
Papillom des Ovariums	0,82 „	Eiter, bei Phlegmone capitis	1,19 „
Eiter, Abszeſs am Hinterkopf	1,32 „	Exsudat. pleur. (Pyothorax)	1,42 „
Desgl., Periost	1,46 „	Dsgl. $1^1/_2$ Monate später	1,18 „
Synovialfl., Kniegelenk	0,83 „	Eiter, dickflüssig, Osteomyelitis	1,39 „
Bauchfelltranssudat bei Diabetes und Lebercirrhose	0,34 „	Ovarialcyste, schleimige Fl.	0,28 „
Bauchfelltranssudat bei primitiv. Pankreascarcinom	0,12 „	Punktionsflüssigkeit, Cirrhosis hepatis	0,60 „
Pyothorax	0,51 „	Dermoidcystenflüssigkeit	0,73 „
(Wassergehalt 94,24)			

Diese Zahlen stimmen mit den in der Litteratur vorhandenen gut überein. (Z. klin. Med. **23**. 225—26. Prag.) PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Die Wirkung von Izal auf die Ptomaine.* Unter dem Namen „*Izal*" wird in England ein angeblich aus den Nebenprodd. der Koksbereitung gewonnenes, nicht giftiges Desinfektionsmittel in den Handel gebracht, welches nach Unterss., die W. B. CLARKE und E. KLEIN im Lancet veröffentlicht haben, bei der Wundbehandlung gute Erfolge geben und Mikroben töten soll. Der Vf. prüfte die Einw. von Izal in Lsgg. verschiedener Verdünnung auf mehrere giftige Ptomaine, die er aus dem Harn von an verschiedenen Krankheiten leidenden Patienten abgeschieden zu haben angiebt. Es werden durch Lsgg., die 1 Teil Izal in 1000 bis

2000 Teilen W. enthalten, die Giftwirkungen folgender Ptomaine zerstört: Scarlatinin (Scharlach), Puerperalin (Kindbettfieber), Diphterin (Diphteritis), Erysipelin (Rose), Glykocyamidin (Masern) und die Ptomaine von Parotitis und Lungenentzündung. (Chem. News **68**. 238—39. 17/11. 93.) BODLÄNDER.

Leopold Bleibtreu, *Über die quantitativen Verhältnisse der Eiweifskörper im Blutserum von Kranken.* Bemerkungen zu der gleichnamigen Abhandlung von R. v. LIMBECK und FRIEDEL (Prag. med. W. 1893. Nr. 12—14). Die beiden letzteren haben gefunden, dafs, wie die Gewebe, auch die Eiweifskörper des Blutserums bei gesteigertem Eiweifszerfall von demselben ergriffen werden, und dafs die quantitative Abnahme der Eiweifskörper im Blutserum annähernd einen Mafsstab für das Fortgeschrittensein der allgemeinen Kachexie liefert. Während HAMMARSTEN den Gesamteiweifsgehalt des Serums Gesunder zu 6,33 und 9,124%, HOFFMANN zwischen 7,76—7,36% schwankend fanden, liegen die Grenzen bei LIMBECK u. PICK zwischen 5,40—7,43%. Bei Nephritis, Stauungen, Lebercirrhose betrug das Gesamteiweifs 2,08 bis 5,2%, bei Infektionskrankheiten 3,25—5,66%, Diabetes 1,5—4,4%, Carcinom 3,7 bis 5,2%, Anämieen 3,3—6,3%.

Vf. unterwarf diese Angaben einer Nachprüfung, die viel höhere Werte lieferte, da der Eiweifswert beim Serum Kranker nie unter 5% herunterging und sogar 8,3% erreichte. Diese Differenzen erklärt Vf. dadurch, dafs die beiden Genannten bei ihrer Berechnung das Volum der roten Blutkörperchen nicht in Betracht gezogen u. nur den Gehalt an Eiweifs im Serum in 100 ccm Blut, nicht aber im Serum selbst bestimmt haben. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 1167—69. Köln.) PROSKAUER.

Adolf Schöpp, *Über die Ausscheidung der Chloride bei Carcinomatösen im Verhältnis zur Aufnahme derselben.* Das Verhältnis zwischen Kochsalzzufuhr und -ausscheidung ist nicht für alle Fälle carcinomatöser Erkrankung konstant. Die auffallend starke Verminderung der Chloride in einzelnen Fällen hängt in erster Linie ab von der Ausdehnung des Zerfalles der Neubildung und beruht auf dem grofsen Chlorgehalt des durch den Ulcerationsprozefs gebildeten Sekretes. Die Verminderung der Chlorausscheidung ist ferner proportional dem Wachstum der Geschwulst und umgekehrt proportional dem Zerfall der Körpergewebe. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 1155—59. 1213—16. Berlin. Städt. Krankenh. am Urban.) PROSK.

R. Koestlin, *Über den Einfluſs von Salzbädern auf die Stickstoffausscheidung des Menschen.* Die bisherigen Angaben über die Stickstoffausscheidung nach Salzbädern sind widersprechend, weshalb Vf. die Verss. unter MERING's Leitung wieder aufgenommen hat. Dieselben nahm Vf. an sich und zwei Kollegen mit Staſsfurter Soolbädern vor. Unter dem Einflusse 4%ig. Soole erfährt die Stickstoffausscheidung eine Abnahme, die um 1,4 g schwankt, einmal sogar 2,49 g und im Minimum noch 1,33 g betrug. Im Mittel war die Verminderung der N-Ausscheidung 1,59 g, was einer Herabsetzung des Eiweifszerfalles von 9,38 g, entsprechend einer Ersparnis von 48 Pfund Fleisch gleichkommt.

Das einfache Wasserbad, sowie Senfbäder waren ohne Einfluſs auf die N-Ausscheidung, und ein 20%iges Soolbad wirkte nur unbedeutend stärker, als das 4%ige Soolbad. Um zu entscheiden, welcher der Bestandteile des Staſsfurter Salzes die erwähnte Wirkung auf den Stoffwechsel ausübe, wurden Versuche mit Bädern von Kochsalz, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorkalium angestellt. Von diesen waren das Kochsalz-, das Calcium- und Magnesiumchloridbad ohne Einfluſs, während durch das Chlorkaliumbad die N-Ausscheidung um 1,59 g herabgesetzt wurde. Die von KELLER zu seinen Verss. benutzte Rheinfelder Soole enthält kein Kaliumchlorid, u. es dürften aus diesem Umstande die abweichenden Resultate desselben erklärt werden. Dieser fand, dafs 3%ige Soolbäder eine geringe Verminderung der N-Ausscheidung, nämlich um 0,5—1,4%, 6%ige Soole eine Verminderung von 0,9 und Süfswasser-

bäder eine deutliche Vermehrung des Stickstoffes um 3,8% bewirkten. (Fortschr. Medic. 1893. Nr. 18. 727—34.; Therap. Monatsh. **7**. 565—66. Halle.) PROSKAUER.

R. Neumeister, *Über „Somatosen"- und Albumosenpräparate im allgemeinen.* Als „Somatosen" wird von den Elberfelder Farbenfabriken ein Albumosenpräparat in den Handel gebracht, über welches HILDEBRANDT (Kongrefs f. inn. Med. 1893. 395) berichtete. Die Somatosen sollen direkt, d. h. mit Umgehung des Darmkanals assimilierbar sein; subkutan injizierte Lsgg. würden, ohne Ausscheidung von Albumosen oder Peptonen, durch den Harn, vertragen. Diese Angaben stehen mit den bisherigen Arbeiten über die Albumosen und Peptone in Widerspruch. Nach HILDEBRANDT besteht „das aus Somatosen bezeichnete Präparat aus Deutero- und Heteroalbumosen der Hemigruppe, sowie aus der gesamten Antigruppe; die Protero- und Dysalbumosen fehlen darin". Das Präparat kennzeichnet sich nach Vf. als eine durch die Wirkung gespannter Wasserdämpfe oder durch Papayotinverdauung aus Eiweifsstoffen dargestellte Albumose, der etwas Pepton beigemischt ist, die als Atmidalbumose beschrieben worden ist. Dieselbe verhält sich, wie Vf. früher (Z. Biolog. **8**. 57) gezeigt hat, bei ihrer direkten Einführung in die Säftemasse ebenso wie die gewöhnlichen Verdauungsalbumosen. Ein direkter Vers. mit Samatosen hat dies bewiesen. Es mufs daher vor der subkutanen Applikation der Somatosen zum Zwecke der Ernährung von Kranken gewarnt werden. Durch Albumosepräparate läfst sich überhaupt unter keinen Umständen eine bessere Ernährung erzielen als durch fein geschabtes Fleisch, wohl aber wird das Gegenteil stattfinden, sobald sich die Reizungserscheinungen von Seiten des Darmes geltend machen. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 866. Jena.) PROSKAUER.

H. Hildebrandt, *Über Somatosen- und Albumosenpräparate im allgemeinen. Bemerkungen zu R. Neumeister's Abhandlung* (s. vorsteh. Ref.). Vf. hat an Pflanzenfressern die gleichen Ergebnisse erzielt, wie NEUMEISTER, und deshalb zu seinen Verss. fleischfressende Tiere verwendet. Bei Wiederholung der Verss. an 2 Hunden, denen 0,5 g Somatose in 5%iger Lsg. subkutan injiziert waren, konnten auch nicht Spuren von Albumosen im Harn nachgewiesen werden. Von RIEGEL sind bereits die Somatosen beim Menschen mit Erfolg für Nährzwecke angewendet worden. (Dtsch. med. Wochschr. **19**. 997. Elberfeld.) PROSKAUER.

R. Neumeister, *Nochmals über Somatosen.* (Antwort an Herrn Dr. H. HILDEBRANDT, Leiter des pharmakolog. Lab. der Farbenfabriken von F. BAYER & Co., Elberfeld.) Vf. warnt nochmals vor der Verwendung der Somatosen für die Ernährung Kranker mittels subkutaner Injektion und widerlegt die Einwände gegen seine Verss., welche er ebenfalls an Hunden angestellt hat. Ein an einer Hündin mit Somatosen angestellter Vers. bestätigte von neuem den Übergang derselben in den Harn. Der Grund, weshalb HILDEBRANDT von diesen Stoffen nicht einmal Spuren im Harn finden konnte, dürfte wohl darin zu suchen sein, dafs man bei Hunden nicht allzugrofse Mengen für die Injektion verwenden darf, weil im anderen Falle bei diesen Tieren der Blutdruck so energisch sinkt, dafs ein gröfserer oder geringerer Teil der giftigen Verdauungsprodukte nicht in den Harn befördert werden kann und deshalb auf einem anderen Wege eliminiert wird. Dies geht aus den Unterss. von SHORE und FRANZ HOFMEISTER hervor. Schliefslich kritisiert Vf. die Auffassung HILDEBRANDT's über die chemische Zus. der Somatosen. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 1169—70.) PROSKAUER.

M. Mendelsohn, *Über die Zerlegbarkeit der Nitrite durch Hydroxylamin.* Auf die Ansicht EMMERICH's u. TSUBOI's (**93**. II. 332) über das Wesen der Choleraerkrankung hin glaubt Vf., falls sich diese bewahrheitet, die Nitrite durch Hydroxylamin zers. u. unschädlich machen zu können. Tierverss. haben nämlich gezeigt, dafs bei per anum eingeführten Dosen von Natriumnitrit u. Hydroxylaminsulfat, welche der Körpergröfse des

Tieres entspr. jede für sich tödlich wirken müfsten, die Tiere am Leben bleiben. Vf. hebt hervor, dafs es zwar seine Bedenken hätte, eine so giftige u. differente Substanz, wie das Hydroxylamin therapeutisch zu verwenden; aber einmal wäre das Hydroxylamin wohl kaum giftiger als der von EMMERICH und TSUBOI zu entsprechenden Vers. in Aussicht genommene H_2S, so dann lasse sich auch das vom Darm aus schwer resorbierbare Sulfat des Hydroxylamins verwenden, und schliefslich läge gerade bei der Cholera die Resorption vom Darm aus schwer darnieder oder sei gar völlig erloschen. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 995—96. Berlin.) PROSKAUER.

Moritz Borchardt und **Heinrich Finkelstein**, *Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel der Zuckerkranken.* Die älteren Unterss. über den Stoffwechsel der Diabetiker haben zu der Lehre von der „Azoturie" bei diesen Kranken geführt: Der auffallend hohe N- u. Harnstoffgehalt des Harns wurde auf einen abnormen Zerfall des Körpereiweifses zurückgeführt. Demgegenüber ist in letzter Zeit von vielen Seiten betont worden, dafs diese älteren Verss. nach unseren jetzigen Erfahrungen eine andere Deutung erhalten müssen, denn sie waren zum Teil ohne genügende Vergleichung der Einnahmen und der Ausgaben gemacht worden, so dafs die vermehrte N-Ausfuhr in einer Reihe von Fällen zweifellos auf eine übergrofse Nahrungsaufnahme zurückgeführt werden mufs. NOORDEN erklärte in anderen Fällen diese Erscheinung dadurch, dafs sich die Versuchspersonen in einer „Unterernährung" befanden. Vff. haben nun einen Diabetiker längere Zeit beobachten können und sind zu folgenden Thatsachen gelangt.

Der Kranke wies bei kohlehydratfreier Nahrung keine pathologische Eiweifszersetzung auf; aber selbst als ihm Kohlehydrate mit der Nahrung gegeben worden waren, zeigte die Eiweifszersetzung des Diabetikers trotz starker Zuckerausscheidung keine Verschiedenheit gegenüber Gesunden. Er verwertete die genossenen Traubenzuckermengen vollkommen wie der normale Mensch, wenigstens was die Eiweifsparung anlangt; dies gilt auch für die angeblich leichter verbrennliche Lävulose u. den Milchzucker. Eingenommene Lävulose erschien als Traubenzucker im Harn; dagegen konnte festgestellt werden, dafs der nach Milchzuckereinfuhr im Harn auftretende Traubenzucker nicht vom Milchzucker herstammte. Die Vff. glauben, dafs die Zuckerarten vom Diabetiker, ebenso wie die Eiweifskörper, normal verwertet werden, dafs also der im Harn ausgeschiedene Zucker nicht aus der Nahrung hergeleitet werden darf; es macht der Körper einen Unterschied zwischen dem per os genommenen und dem im Körper selbst erzeugten Traubenzucker, den er ausscheidet. Dieser Umstand könne nur auf hypothetischem Wege erklärt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **19**. 989—92. Städt. Krankenhaus am Urban. Berlin.) PROSKAUER.

Heinz und **Liebrecht**, *Caffeïnsulfosäure, ein neues Diureticum.* Die bisher angewandten Diuretica werden als nicht prompt wirkende bezeichnet. Der Gedanke, die NO_3-Gruppe, welche in dem Natriumnitrit, im Amylnitrit, Nitrobenzol, Nitroglycerin etc. blutdruckherabsetzende Wirkung besitzt, einzuführen, erwies sich aus chem. Gründen als undurchführbar. Das Caffeïnchloral besitzt wie das Bromcaffeïn noch zuviel von der Caffeïnwirkung u. läfst nichts von der Chloralwirkung erkennen. Da aber die Sulfosäuren (ebenso wie die Carbonsäuren) von Körpern mit intensiver Nervenwirkung diese letztere verloren haben, so wurde die Caffeïnsulfosäure, bezw. ihr Na-Salz untersucht. Die Nervenwirkung des Caffeïns ging in der That nach Überführung desselben in das sulfosaure Natrium völlig verloren, während die sozusagen somatische Wirkung auf die sezernierenden Nierenzellen in vollem Mafse erhalten blieb; der Blutdruck blieb danach ohne Steigerung. Der Appetit bleibt ungestört, der Stuhlgang unverändert. Nur der Geschmack ist ein ziemlich bitterer. Das Anwendungsgebiet des Präparates erstreckt sich in erster Linie auf die verschiedenen Formen von Wassersucht, seien dieselben durch Herz- oder Nierenleiden bedingt,

ferner bei Fettsucht, Fettherz und zur Unterstützung der OERTEL'schen Kur. Das Lithiumsalz der Caffeïnsulfosäure dürfte sich gegen Gicht, harnsaure Diathese, Harngries u. s. f. empfehlen; das Strontiumsalz ist von Vff. auf Anlafs neuerer französischer Arbeiten über die günstige Wirkung der Strontiumverbb. auf Nierenentzündung hergestellt worden. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 1059—60.) PROSKAUER.

Bourget, *Über die Resorption der Salicylsäure durch die Haut und die Behandhandlung des akuten Gelenkrheumatismus.* Die Salicylsäure wird rasch und intensiv durch die Haut absorbiert; die Haut junger Individuen ist absorbierungsfähiger, als die älterer, und die der Blonden durchgängiger als die von Individuen mit schwarzen Haaren und gebräunter Haut. Die Geschwindigkeit und Stärke dieser Hautresorption hängt von dem Vehikel ab, das man zur Auflösung der Salicylsäure nimmt. Mittels der fetten Körper allein ist die Haut in hohem Mafse aufsaugungsfähig, während bei Anwendung von Vaseline und Glycerin die Resorption nicht stattfindet oder nur sehr schwach ist. Vf. empfiehlt die Behandlung des akuten Gelenkrheumatismus mit einer aus Salicylsäure und Terpentin bestehenden Salbe, welche in den anderen Formen des Rheumatismus weniger wirksam ist. (Therap. Monatsh. **7**. 531—39. Lausanne.) PROSKAUER.

Richard Friedländer, *Über Nebenwirkungen und Intoxikationen bei der Anwendung neuerer Arzneimittel. Chloralformamid.* Nach MERING soll das Chloralformamid durch das Alkali des Blutes in Chloral u. Formamid in der Weise zerlegt werden, dafs stets nur eine kleine Dosis Chloral abgespalten wird, u. dafs der Blutdruck, der nach Chloral sinkt, durch den auf das Gefäfszentrum erregend wirkenden Einfluſs des Formamids auf der Höhe bleibt. Das Chloralformamid ist aber von Nebenwirkungen nicht frei. Vf. giebt eine Zusammenstellung der Arbeiten, aus denen das letztere hervorgeht. Nach GORDON wird die Harnstoffausscheidung durch grofse Dosen vermindert, durch kleine vermehrt, die Phosphatausscheidung in beiden Fällen vergröfsert. SMITH konnte im Harn in einzelnen Fällen nach Chloralformamiddarreichung Eiweifs feststellen. Angewöhnung an das Mittel scheint selten zu sein. Schwere Intoxikationserscheinungen nach dem Präparate beobachtete NÄCKE, die in tetaniformen Krämpfen mit Opisthotonus u. vier Stunden anhaltender Bewustlosigkeit bestanden.

Wenn Vf. nun auch nicht BOSE's Ansicht teilen kann, wonach Chloralformamid nichts weiter sei, als ein schlechtes Chloralhydrat, nur dafs es eine schwächere hypnotische Wirkung entfalte, aber stärkere Intoxikationserscheinungen hervorrufe, so kann er auch andererseits nicht mit REICHMANN darin übereinstimmen, dafs das Präparat ein von unliebsamen Nebenwirkungen freies Schlafmittel sei. Die Wahrheit liegt wohl in der Mitte; in geeigneten Fällen angewandt, wird auch das Chloralformamid ein recht schätzbares Hypnoticum sein. (Therap. Monatsh. **7**. 523—25. Berlin.) PROSK.

Vladimir Preininger, *Einige Bemerkungen zur Anwendung des Codeïns.* Vf. kann das Codeïn nicht als „Morphiumersatz" ansehen; in vielen Fällen kann man es zwar für längere Zeit verschreiben, hauptsächlich dort, wo das Morphium üble Nachwirkungen zeigt, oder wenn man einer chronischen Intoxikation vorbeugen will. In der Mehrzahl der Fälle indessen — auch bei Phthisis — wird das Morphium vorzuziehen sein. (Therap. Monatsh. **7**. 498—500. Prag.) PROSKAUER.

J. v. Mering, *Beiträge zur Kenntnis der Antipyretica.* I. *Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und antipyretischer Wirkung bei den aromatischen Verbindungen.* — II. *Neurodin, ein neues Nervenmittel; Thermodin, ein neues Fiebermittel.* Das *p-Amidophenol* ist eine leicht veränderliche, stark reduzierend wirkende Substanz, welche Blut durch Auflösen der Körperchen und Bildung von Methämoglobin zersetzt; es wirkt jedoch weniger toxisch wie Anilin, und ist ein energisches,

aber nicht ungiftiges Antipyreticum. Durch Eintritt eines Säureradikals (Acetyl, Propionyl oder höheren Homologen) in die Amidogruppe, mehr noch durch gleichzeitigen Eintritt eines Säureradikals in die Amido- und Hydroxylgruppe wird die Giftigkeit des p-Amidophenols verringert. Tritt ein Alkoholradikal in die Hydroxylgruppe ein, und ein Säureradikal in die Amidogruppe (-Phenacetin), so wird die toxische Wirkung des p-Amidophenols mehr herabgesetzt, als durch gleichzeitige Einführung eines Säurerestes in die Hydroxyl- und Amidogruppe. *Phenylurethan*, ein Anilinderivat, ist giftiger, als *p-Oxyphenylurethan*, welches das entsprechende Derivat des p-Amidophenols darstellt. Die an sich schon geringe Giftigkeit des p-Oxyphenylurethans wird durch Eintritt eines Säureradikals, wie dies die Versa. mit *Neurodin* zeigen, weiter abgeschwächt. Letzteres ist Acetyl-p-oxyphenylurethan, $C_6H_4<\begin{matrix}O.COCH_3\\NH.CO\\OC_2H_5\end{matrix}$, welches in Gaben von 0,5 g die Temperatur durchschnittlich um 2,5—3° C. herabsetzt; seine Anwendung in Dosen von 1,5—1,5 g empfiehlt sich bei Neuralgien.

Am unschädlichsten wirkt *Thermodin*, d. i. p-Oxyphenylurethan, in dem der H der HO-Gruppe durch C_2H_5 und H des Amidorestes durch $CH_3.CO$ ersetzt ist; es hat also die Zus. $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\N.COCH_3.COOC_2H_5\end{matrix}$; es schm. bei 86—88° C. und l. sich in 450 Tln. W. von 100° und in 2600 Tln. W. von 20° C. Daſs dasselbe ein gutes Antithermicum in Dosen von 0,5—0,7 g ist, haben zahlreiche Beobachtungen ergeben.

Die durch Eintritt von Säureradikalen in Amidophenol erhaltenen Verbb. wirken energischer, als die alkylierten Amidophenolderivate, weil die Säuregruppe, z. B. Acetyl, im Organismus in analoger Weise wie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren leichter, als die Alkoholgruppe, z. B. Äthyl, abgespalten wird. Je weniger veränderlich die Derivate des an und für sich höchst unbeständigen p-Amidophenols sind, umsoweniger toxisch wirken sie. p-Oxyphenylurethan ist im Vergleich zu Phenetidin oder Acetylamidophenol ungiftig, weil die letzteren Substanzen weniger beständig und leichter zersetzlich sind. Die intensive Wirkung des p-Amidophenols erklärt sich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxyl- und der Amidogruppe. Durch Einführung von Säureresten, mehr aber noch durch Eintritt von Alkyl oder Kohlensäureester (Urethan), wird die Reaktionsfähigkeit des p-Amidophenols gemindert und seine Wirkung gemildert. (Therap. Monatsh. **7**. 577—87. Halle.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Handelsnamen *der in der Pharmazie u. den technischen Gewerben angewendeten chem. Körper etc.* Als Fortsetzung der Zusammenstellung der Handelsname neuer Arzneimittel, resp. Geheimmittel **93**. I. 659 folgt eine Liste der im Laufe des Jahres 1893 neu bekannt gewordenen Handelsnamen nebst der Zus. der betr. neuen Mittel, auch ist für einige schon früher erwähnte Namen die Zus. angegeben. *Abrastol*, sulfoniertes β-Naphtolderivat. — *Agnin*, unreines Wollfett. — *Agopyrin*, Gemenge von Salicin, Salmiak und Cinchoninsulfat (in Tablettenform). — *Alphol*, Salicylsäure-α-naphtylester. — *Alumnol*, Aluminiumsalz der β-Naphtoldisulfosäure R. — *Amidol*, Diamidophenolhydrochlorid (für photographische Zwecke). — *Anaspalin*, Gemenge von Lanolin u. Vaseline. — *Antacidin*, Kalksaccharat (?). — *Antibacterin*, Gemenge von rohem Aluminiumsulfat und Ruſs. — *Antibenzinpyrin*, Zus. unbekannt (Zusatz zum Benzin behufs Verhütung der elektr. Erregbarkeit desselben. — *Antidiphtherin*, Stoffwechselprod. der Diphtheriebacillen, von KLEBS dargestellt. — *Antidysentericum*, Gemenge von Pelletierin, Extractum Granati, Myrobalanen, Extractum Rosarum und Gummi (in Pillenform). — *Antifungin*, borsaure Magnesia. — *Antiphthisin*, Stoff-

wechselprod. der Tuberkelbacillen (?). — *Antisepsin*, Serum von mit Jodtrichlorid behandelten Tieren. (Anm. Auch Monobromacetanilid führt den Namen Antisepsin). — *Antispasmin*, Narceïnnatrium - Natriumsalicylat. — *Antitoxin*, Stoffwechselprodd. der Typhusspirillen. (Derselbe Name wird auch allgemein für die Stoffwechselprodd. anderer Bakterien angewendet). — *Apyonin*, Ersatz des gelben Pyoktanins (in Frankreich). — *Aquozon*, 2,5%ig. wss. Ozonlsg. mit Zusatz von Hypophosphiten. — *Benzoparakresol*, Benzoyl-p-kresol. — *Bergamiol*, Linalylacetat (für Parfümeriezwecke). — *Bromamid*, bromwasserstoffsaures Bromanilin (?). — *Camphar*, Lsg. von Kampher in 50%ig. Weingeist mit Überschufs von Kampher. — *Camphoid*, Lsg. von Kampher u. Collodiumwolle in absol. A. — *Cancroin*, mit Zitronensäure abgestumpfte Lsg. von Neurin in Carbolwasser. (Früher bezeichnete Cancroin einen Auszug aus Krebsgeschwülsten). — *Cardin* (auch Kardin), Auszug aus dem Herzfleisch der Rinder. — *Cerebrin*, Auszug aus Hirnsubstanz. — *Chelen* (auch Kelen), Äthylchlorid. — *Chloralamid*, Chloralformamid. — *Chloralose*, Kondensationzprod. von Glykose u. Chloral. — *Chlorol*, kupfersulfathaltige Sublimatlsg. — *Chloryl*, Gemisch von Methylchlorid u. Äthylchlorid. — *Cinnamol*, rektifiziertes Zimmtöl. — *Cocaïnum phenylicum*, nach VIAU Gemenge von Cocaïnhydrochlorid und Carbolsäure; nach ÖFELE Gemisch von Cocaïn u. Carbolsäure; nach POINSOT Gemenge von Cocaïn, Carbolsäure, Paraffinöl und Erdnufsöl. — *Crelium*, Kresolseife. — *Crystallin*, Lsg. von Collodiumwolle in Methylalkohol. — *Desinfectin*, Destillationsrückstand von Rohnaphta mit Schwefelsäure behandelt, mit Natronlauge versetzt und mit W. verdünnt. — *Dextrococaïn*, Isococaïn. — *Dextrosaccharin*, Gemenge von Glykose und Saccharin. — *Diabetin*, Lävulose. — *Dijodoform*, Tetrajodäthylen. — *Diuretin-Benzoat*, Theobrominnatrium-Natriumbenzoat. — *Emol*, Speckstein. — *Ergotinum gallicum*, Gemenge von Extractum Secalis cornuti und Gallussäure. — *Eulyptol*, Gemenge von Salicylsäure, Carbolsäure und Eucalyptusöl. — *Ferratin*, Eisenpräparat, aus Schweineleber hergestellt. — *Formalin*, 40%ig. wss. Formaldehydlsg. — *Formalith*, mit Formalin getränkte Kieselguhrstücke. — *Gallal*, gallussaures Aluminium. — *Gallanol*, Gallussäureanilid. — *Gallobromol*, Dibromgallussäure. — *Glycin*, photographischer Entwickler; Zus. unbekannt. — *Hämostaticum*, sodahaltiger Auszug aus Kalbsthymusdrüse, mit Chlorcalcium und Natronlauge versetzt. — *Headine*, Gemenge von Acetanilid und Natriumdicarbonat. — *Iatrol*, Oxyjodäthylanilid (?). — *Jodocoffeïn*, Gemenge von Coffeïn mit Natriumjodid. — *Jodolin*, Chinolinchlormethylat-Chlorjod (?). — *Jodotheïn*, Gemenge von Coffeïn und NaJ. — *Jodotheobromin*, Gemenge von Theobromin mit NaJ. — *Ionon*, Riechstoff aus Iriswurzel. — *Ixal*, Kresolpräparat. — *Kardin* (auch Cardin), Auszug aus Herzfleisch der Rinder. — *Katharin*, Tetrachlorkohlenstoff. — *Kelen* (auch Chelen), Äthylchlorid. — *Kreosotal*, Kreosotcarbonat. — *Kresol*, 50%ig. wasserlösl. Kresolseife. — *Kresolsaponat*, Kresolseife. — *Laktophenin*, Phenacetin, in dem die Acetylgruppe durch den Milchsäurerest ersetzt ist. — *Lanaïn*, gereinigtes Wollfett (Adeps Lanae). — *Lithiumdiuretin*, Theobrominlithium-Lithiumsalicylat. — *Lithiumdiuretin-Benzoat*, Theobrominlithium-Lithiumbenzoat. — *Loretin*, Jodoxychinolinsulfosäure. — *Malakin*, Salicylaldehyd-Paraphenetidin. — *Methylène*, Gemisch von Chlf. (4 Vol.) u. Methylalkohol (1 Vol.). — *Migränin*, Gemenge von Antipyrin, Coffeïn und Zitronensäure. — *Nasrol*, coffeïnsulfosaures Natrium (Name nicht zur Verwendung gekommen). — *Natrium chloro-borosum*, mit Chlor behandelter, verwitterter Borax. — *Oleoguajacol*, Ölsäure-Guajacolester. — *Oleokreosot*, Ölsäure-Kreosotester. — *Pheduretin*, Phenolderiv.; Zus. unbekannt. — *Phenosalyl*, Gemenge von Carbolsäure, Salicylsäure, Benzoësäure und Milchsäure. (Anm. Früher an Stelle von Benzoësäure: Menthol.) — *Pixol*, Gemenge von Kalilauge, Holzteer u. Seife. — *Reducin*, photographischer Entwickler; Zus. unbekannt. — *Resol*, Holzteer unter Zusatz von Holzgeist mit KOH verseift. — *Resorbin*, aus Mandelöl, Wachs, Leim, Seife und W. bestehende Salbengrundlage. — *Resorcylalgin*, Kondensationsprod. von Re-

sorcin mit Antipyrin. — *Resinol*, Harzöl. — *Rhodallin*, Thiosinamin. — *Rixolin*, Gemisch von Petroleum und leichtem Kampheröl. — *Rosinol*, Harzöl. — *Salacetol*, Kondensationsprod. aus Aceton und Salicylsäure. — *Salocoll*, salicylsaures Phenocoll. — *Salumin*, salicylsaures Aluminium. — *Sanatol*, rohe Kresolschwefelsäure. — *Sanguinal*, Blutpräparat; Darst. unbekannt. — *Sedatin*, p-Valerylamidophenetol. (Anm. Sedatin auch früher synonym für Antipyrin.) — *Solfinol;* Zus. noch nicht bekannt. — *Somatose*, Albumosepräparat. — *Steresol*, Lsg. von Gummilack, Benzoë, Tolubalsam, Carbolsäure, Zimmtöl und Saccharin in A. — *Sterilisator*, aromatischer Essig mit freier Salzsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Saccharin. — *Sucrol* (auch Dulcin), p-Phenetolcarbamid. — *Sulfonsalbe*, Gemenge von Schweinefett und konz. Schwefelsäure. — *Symphorol*, Salze der Coffeïnsulfosäure; L = Lithium-, N = Natrium-, S = Strontiumsalz. — *Tannal*, gerbsaures Aluminium. — *Thioform*, dithiosalicylsaures Wismut. — *Thiosapol*, Seife mit chemisch gebundenem Schwefel. — *Thiuret*, Oxydationsprod. des Phenyldithiobiurets. — *Tolylantipyrin* (Tolypyrin), p-Tolyldimethylpyrazolon. — *Tolylhypnal*, Chlorhydrat-Tolylantipyrin. — *Trikresol*, gereinigtes natürliches Gemisch der drei Kresole des Steinkohlenteers. — *Ulyptol*, verwälschte Schreibweise für Eulyptol (s. d.). — *Urethylan*, Methylurethan. — *Uricedin*, Gemenge von Natriumsulfat, -chlorid, -citrat u. Lithiumcitrat (granuliertes Salz). — *Uropherin*, Theobrominlithium-Lithiumsalicylat. — *Valxin*, verwälschte Bezeichnung für Dulcin (s. Sucrol). — *Vasogen* (Vaselinum oxygenatum), mit W. emulgierendes Mineralöl, welchem Sulfoleate zugesetzt sind. — *Vasogenin*, Salbe mit Vasogen. — *Vitalin*, Lsg. von Borax in Glycerin. — Nachtrag: *Antirheumaticum*, Gemenge von Natriumsalicylat und Methylenblau. — *Séquardin*, sterilis. Hodenauszug. (Pharm. Centr.-H. **34**. 718—19 u. 730—31. 14/12 u. 21/12. 93.) WACHTER.

Leo Vignon, *Über die Dauerhaftigkeit und die Konservierung verdünnter Sublimatlösungen.* Sublimatlösungen von 1 : 1000 setzen nach 1—3 Tagen einen weifsen Nd. ab. Vf. stellt fest, dafs alle so verd. Lsgg. nach einigen Tagen an Hg verarmen. Am schnellsten verarmen solche, welche der Einw. der Luft ausgesetzt sind. Zusatz färbender Substanzen — Fuchsin und Indigocarmin — verlangsamt diese Verarmung etwas. Durch Zusatz von HCl, Kochsalz, Salmiak oder Chlorkalium werden verdünnte Sublimatlösungen auf längere Zeit konserviert. (C. r. **117**. 793—95. 4/12. 93.) FROMM.

Th. Salzer, *Über Trinatriumpyrophosphat.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. gelang es, ein Trinatriumpyrophosphat, $Na_3HP_2O_7$, darzustellen, so dafs die Angabe, die Pyrophosphorsäure bilde nur zwei Reihen Salze, $M^I_4P_2O_7$ u. $M^{II}_2H_2P_2O_7$, nicht mehr zutrifft. Das Trinatriumpyrophosphat liefert beim Erhitzen unter Wasseraustritt ein Prod. von der Formel des FLEITMANN'schen tetraphosphorsauren Natriums, von dem es sich:

$$2Na_3HP_2O_7 - H_2O = Na_6P_4O_{13}$$

$$\begin{matrix} NaO \\ NaO \end{matrix}\!>\!PO-O-PO\!<\!\begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix} \;+\; \begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\!>\!PO-O-PO\!<\!\begin{matrix} NaO \\ NaO, \end{matrix}$$

jedoch in seinen Eigenschaften unterscheidet. Die weitere Unters. soll zeigen, ob das FLEITMANN'sche Salz nicht rein war oder überhaupt die angegebene Konstitutionsformel besitzt. In letzterem Falle wäre die Darst. dieser hochmolekularen Säure des Phorphors nicht unmöglich. (Pharm. Centr.-H. **34**. 720. 14/12. [Dez.] 93. Worms.) WACHTER.

A. Binz, *Über den Wert gefärbter Gläser und die Veränderung des Chloroforms durch Licht.* Offizinelles (alkoholhaltiges) Chlf. hielt sich auch in farblosen Gläsern am Licht monatelang unverändert. Es scheint also, dafs nur reines, alko-

holfreies Chlf. sich am Licht leicht zersetzt. Andere gegen Licht empfindliche Substanzen, wie Jodmethyl, Bromäthyl etc., halten sich am besten in gelben oder braunen Flaschen. Blaue u. violette Gläser sind nicht viel besser wie farblose. Bei Sir. ferri jodati bewirkt das Licht nicht eine Halogenabspaltung, sondern Reduktion. (Med. Wochenschrift Nr. 41; Pharm. Ztg. **38**. 762.) MUHLERT.

Maquenne und **Taine**, *Dijodoform*. Als Dijodoform bezeichnen Vff. das *Tetrajodäthylen*, C_2J_4, das durch Einw. von J auf Perjodacetylen, C_2J_2, oder durch Einw. von KOH-Lsg. und J auf das von MAQUENNE dargestellte Ba-Carbid entsteht. BOCQUILLON empfiehlt folgendes Darst.-Verf.: Man l. Dijodacetylen in CS_2, vermischt diese Lsg. mit der Lsg. einer äquimolekularen Menge J in CS_2 und verdampft das Gemisch unter möglichstem Luftabschluſs. Dijodoform hinterbleibt als ein in W. unl. Rückstand, der aus CS_2, Chlf., Bzn., besser aus h. Toluol umkrystallisiert, gelbe, prismatische Nadeln, F. 192°, liefert. Am Lichte bräunt sich die Verb. und nimmt einen charakteristischen Geruch an. Gegen chem. Agenzien ist Dijodoform ziemlich resistent; es wird selbst von sd. konz. HNO_3 nicht angegriffen. Von alkoh. KOH-Lsg. wird es unter Bildung von KJ verseift, eine Rk., die für die quantitative J-Bestimmung benutzt werden kann. — Dijodoform besitzt von allen Antisepticis den höchsten J-Gehalt und ist geruchlos. Es wird als Jodoformersatz empfohlen. (Z. Österr. Apoth.-V.; Apoth.-Ztg. **8**. 613—14.) HEFELMANN.

Vahle, *Über den Desinfektionswert des Raschig'schen Kresols und des von Heyden'schen Solveols gegenüber der reinen Carbolsäure*. Das RASCHIG'sche „Kresol, 50%, wasserlöslich", ist eine tiefbraune, fast sirupöse alk. reagierende Fl., die sich in W. l. Als Versuchsobjekte wurden solche Mikroorganismen (Eiterkokken) gewählt, welche für die gynäkologische Praxis von Wichtigkeit sind. 1%ige Lsgg. von RASCHIG's Kresol, Solveol und Carbolsäure genügten zur schnellen Tötung von Eitererregern, besonders von Streptokokken, nicht. Am wirksamsten zeigte sich noch das Kresol, welches den Bac. pyocyaneus u. den Staph. aureus nach 10 Min. tötete; dasselbe wird aber vom reinen Phenol insofern übertroffen, als der Staph. aureus von demselben schon nach 5 Min. zum Absterben gebracht wird. Gänzlich unwirksam in dieser Konzentration ist das Solveol. Dieses Resultat wurde bei einer eintägigen Agarkultur erreicht; für eine zweitägige Kultur waren die Ergebnisse wesentlich die gleichen.

Im weiteren Verlauf der Verss. zeigte es sich, daſs Lsgg. des Kresols RASCHIG in ihrer Wirksamkeit auf Eitererreger u. Milzbrandsporen mit gleichprozentigen Lsgg. der reinen Carbolsäure ungefähr auf derselben Höhe stehen, dieselbe stellenweise sogar übertreffen, daſs dagegen die Lsgg. des vom Vf. geprüften Solveols in ihrer Wirkung auf dieselben Mikroorganismen, von den gleichprozentigen Lsgg. der Carbolsäure nicht unerheblich überflügelt werden. (Hyg. Rundsch. **3**. 901—7. Hyg. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

A. Schneider, *Zur Wertbestimmung der Kresolpräparate des Handels*. Es fehlte bisher an einer Methode, die Kresolpräparate des Handels und das rohe Kresol in einfacher, leichter und rascher Weise auf ihren Wert zu prüfen.

Dieses gelingt nach Vf. leicht auf folgende Weise: 1,0 g des Kresolpräparates wird auf einem Uhrglase abgewogen, mit W. in ein Kölbchen gespült und dieses bis zur Marke 100 ccm mit W. aufgefüllt. Nach kräftigem Durchschütteln werden 1—2 Messerspitzen pulveriges Kalkhydrat zugefügt, dann kräftig geschüttelt, bis die Fl. nach kurzem Stehen und Absetzen des Nd. (eventuell Kalkseife, harzige Bestandteile, KW-stoffe) klar erscheint. Es gehen hierbei die Kresole, an Kalk gebunden, vollständig in Lsg. Nun wird filtriert, 1 ccm des klaren Filtrates (= 0,01 g Kresolpräparat) in einem kleinen Kölbchen mit 1 ccm verd. Salpetersäure 3—5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, die schwach gelbl. Lsg. der entstandenen Nitrokresole

in einen Glascylinder gegossen, das Kölbchen mit W. nachgespült u. dann ca. 5 ccm Salmiakgeist zur Bildung der intensiver gelb gefärbten Ammoniumsalze zugesetzt. Zu der tiefgelben Fl. setzt man nun so viel W., bis die Färbung jener gleich ist, welche man erhält, wenn man 0,01 g eines als Norm dienenden Rohkresols (s. u.) ebenso wie vorstehend behandelt und auf 500 ccm Fl. bringt. Aus den Flüssigkeitsmengen (gleiche Färbung in gleichgestalteten Glascylindern vorausgesetzt) ergiebt sich der gesuchte Kresolgehalt, indem man das als Norm dienende Kresol = 100% setzt.

Bei Kresolpräparaten, welche als Lösungsmittel Kresolabkömmlinge (Kresolschwefelsäure, kresotinsaures Natron, Kresoxylessigsäure, Kresolnatrium) enthalten, werden diese hierbei mitbestimmt, u. muſs daher der auf das Lösungsmittel fallende Teil von der Gesamtmenge abgezogen werden, um die als freies Kresol in Frage kommende Menge zu finden. Die Bestimmungsmethode dieses abzuziehenden Teiles wird Vf. später mitteilen.

Als Norm benutzte Vf. bis jetzt ein Kresolgemisch, welches aus einem mit verd. Natronlauge fast klar mischbaren Rohkresol (sog. 100%ige rohe Carbolsäure) durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure (Entfernen der Pyridine), Behandeln mit W. und Natronlauge (Entfernen der KW-stoffe) etc. gewonnen wurde. Bei den weiteren Verss. wird Vf. als Norm das *Trikresol* (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING, Berlin), ein gereinigtes natürliches Kresolgemisch des Steinkohlenteeröls, benutzen.

In der weiteren Mitteilung werden auch die in den Kresolpräparaten des Handels gefundenen Mengen Kresol angegeben werden. (Pharm. Centr.-H. **34**. 716—18. 14/12. 93.) WACHTER.

D. Schrijnen, *Eigentümliche elektrische Erscheinung bei Darstellung von Salipyrin.* Das durch Erwärmen von Antipyrin, Salicylsäure und W. in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und Verdunsten des überschüssigen W. zunächst ölig u. beim Erkalten fest erhaltene Salipyrin gab sowohl beim Zerstoſsen der krystallinischen Kruste im Mörser, als auch beim Drücken mit der Hand auf einer Unterlage von Papier, Holz oder Marmor unter Knistern eine Menge blauweiſser, elektrischer Funken. Die Eigenschaften des Salipyrins wurden durch die elektrische Entladung nicht verändert, u. glaubt Vf., daſs diese Eigentümlichkeit als Diagnostikum für das Salipyrin einigen Wert hat.

Die Redaktion bemerkt hierzu, daſs diese Erscheinung wohl durch Reiben der Krystallflächen des Salipyrins an einander bewirkt wird, indem die gegenüberliegenden Krystallflächen hierbei entgegengesetzt elektrisch wurden, und erinnert an einen Vorlesungsversuch von Prof. KUNDT mit einem Quarzkrystall. Dieser, in einen isolierten Schraubstock gepreſst und dann in Schwefel und Mennige gewälzt, zeigte die gepreſsten gegenüberliegenden Seiten verschieden elektrisch, indem an ihnen Schwefel, resp. Mennige haften blieben. (Pharm. Centr.-H. **34**. 727. 14/12. 93. Venloo. Apotheke.) WACHTER.

Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. SCHERING), *Trikresol.* Mit diesem Namen wird das von Verunreinigungen, welche die praktische Verwertung des Kresols als solches seither verhindert haben, befreite Kresolgemisch aus Steinkohlenteeröl in den Handel gebracht. Das Trikresol ist ein wasserhelles, klares Liquidum von „angenehmem, kreosotähnlichem Geruch"; seine Löslichkeit in kaltem W. beträgt 2,2—2,55%, seine Lsg. ist neutral. Das Präparat sd. zwischen 185—205° C., wobei bei 195—202° der gröſste Anteil destilliert (90%), D^{20}. 1,042—1,049; 1 ccm Trikresol mit 2,5 ccm Natronlauge giebt beim Verdünnen mit 50 ccm W. eine klare, wasserhelle Fl. Nach den Unterss. von FRÄNKEL (**89**. II. 459) und von GRUBER (**93**. II. 874) über den Desinfektionswert der Kresole kann man denjenigen des Trikresols als dreimal so stark desinfizierend ansehen, wie die Carbolsäure.

Bei Anwendung des Trikresols stellt man sich am besten einen Vorrat einer

2%igen Lsg. her, indem man in 49 kg W. 1 kg Trikresol l.; dest. W. ist nicht erforderlich. Aus dieser Lsg. bereitet man sich die von GRUBER empfohlene 1%ige, bezw. 0,5%ige Lsg. je nach Bedarf. Als Vorteile des Präparates werden hervorgehoben: seine Billigkeit im Vergleich zu anderen Desinfektionsmitteln, welche noch mit wertlosen Substanzen verunreinigt sind; es greift die Instrumente nicht an und macht die Hände nicht schlüpfrig u. nicht taub.

Das Trikresol enthält nur sehr wenig, bezw. kein Phenol. Das Verhältnis, in dem die drei Kresole im Trikresol enthalten sind, entspricht dem von SCHULZE angegebenen relativen Mengenverhältnisse der drei Verbb. im Steinkohlenteer: 40% m-Kresol, 35% o-Kresol und 25% p-Kresol. Das o-Kresol wirkt am schwächsten, das m-Kresol am stärksten desinfizierend. Verss., das m-Kresol im Grofsen darzustellen, sind im Gange. Es wird schliefslich das Trikresol mit dem Kreolin und Lysol verglichen und gezeigt, dafs auch in diesen das Trikresol das eigentlich wirksame Gemenge ist. (Pharm. Ztg. **38**. 751—54. 6/12. [Nov.] 93. Berlin.) PROSKAUER.

A. Cantzler, *Lysol und Kreolin.* Gegenüber DAHMEN (**93**. II. 874) hebt Vf. hervor, dafs das Lysol des Handels den von RAUPENSTRAUCH gestellten Anforderungen (**91**. II. 135) stets entsprach und eine gleichmäfsige Zus. zeigte. Vom Kreolin hingegen kann Vf. das Gleiche nicht sagen. Der übrige Teil der Arbeit ist rein polemischen Inhalts. (Pharm. Ztg. **38**. 703—4. 15/11. 93. Ludwigshafen.) PROSKAUER.

P. Cazeneuve, *Gallanol oder Gallanilid.* Nach einer Wiederholung seiner Angaben über Darstellung und Eigenschaften des Gallanilids, das jetzt auch *Gallinol* genannt wird (vgl. **93**. I. 830. II. 433), bespricht Vf. noch die therapeutischen und antiseptischen Verwendungen dieser Substanz. Das Gallinol läfst sich gegen Hautkrankheiten anwenden. Bei Ekzem wendet man es mit Traumaticin oder als Pomade an. Traumaticin ist eine Lsg. von Guttapercha in Chlf. Man bereitet eine Paste von diesem Traumaticin und Gallinol und streicht diese auf die kranke Stelle. Die Pomade bereitet man aus 1 g Gallinol u. 20 g Benzoëschmalz. Das Gallinol verhindert aufserdem die Entwickelung vieler Mikroorganismen. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 532—38. 15/12. 93.) SACHSSE.

N. Orlow, *Zur Pharmakochemie des Chelidonium majus.* Das *Chelidoxanthin* stellte Vf. durch Fällen des wss. sauren Auszuges der Pflanze durch Pikrinsäure her. Der Nd. wird mit W. oder schwachem A., worin das Chelidoxanthinpikrat unl. ist, ausgewaschen, durch mäfsige NH_3-Lsg. in der Wärme das Pikrat zersetzt, der in NH_3 unl. Nd. mit verd. HCl erwärmt, mit gepulvertem Kaliumjodid gefällt und schliefslich aus A. oder sd. W. umkrystallisiert. Das Chelidoxanthin stellt ein dunkelgelbes Pulver oder braune Krystalle vor, schmeckt bitter, ist nur teilweise sublimierbar, l. in A. und verd. Säuren; in wss. Alloxanlsg. ist es — wie Coniin u. Pyrrol — leichter l., als in reinem W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Ammoniumvanadinat rot und mit Kaliumdichromat grün. Die wss. Lsg. des Alkaloids wird beim Erwärmen mit Fe_2Cl_6-Lsg. rot. Während KJ einen jodfreien Nd. liefert, fällt KBr die Base nicht; die meisten Alkaloidfällungsmittel schlagen auch das Chelidoxanthin nieder, es war jedoch nicht möglich, krystallinische Salze zu gewinnen.

Um das *Chelilysin* frei vom Chelidoxanthin zu erhalten, benutzte Vf. u. a. die Präzipitation der alkal. gemachten und filtrierten Auszüge durch Tannin oder durch ein Gemisch von Salpeter- und Phosphormolybdänsäure. Das HCl-Salz des Chelilysins giebt mit $HgCl_2$ und $Hg_2(NO_3)_2$ weifse Ndd. und ein wl. $PtCl_4$-Doppelsalz, welches beim Aufbewahren seine Krystallisationsfähigkeit verliert u. in eine amorphe M. übergeht. Beim Zersetzen der Tannate oder Phosphormolybdate mit Blei- oder Calciumcarbonat nahm die Fl. einen an Nikotin erinnernden Geruch an. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 689—91. 31/10. 93.) PROSKAUER.

M. Nencki und **N. Sieber**, *Die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholzteers und seine desinfizierenden Eigenschaften.* Veranlafst durch das Auftreten der Cholera in Rufsland sollte ein womöglich jedermann zugängliches, sicher wirkendes Desinfektionsmittel gefunden werden, und Vff. glaubten, als solches den Holzteer bezeichnen zu können. In Rufsland kommen im Handel hauptsächlich zwei Holzteerarten vor. Es sind dies der Birkenteer und der Nadelholzteer, der aus verschiedenen Pinusarten, vorzüglich aber aus der Kiefer bereitet wird. Da der Nadelholzteer stärker desinfizierende Eigenschaften hat, als der Birkenteer, überdies auch bedeutend billiger u. für den Geruchssinn nicht so belästigend ist, als der Birkenteer, so verdiente derselbe für die Desinfektionspraxis unbedingt den Vorzug. Die Aufgabe der Vff. war es daher, die chemische Zus. der verschiedenen in Rufsland vorkommenden Sorten des Fichtenteers zu untersuchen, ihre desinfizierende Kraft zu ermitteln und schliefslich einfache Methoden zu finden, um die brauchbaren von den weniger brauchbaren Sorten zu unterscheiden.

Aus der Unters. der Phenole des Fichtenteers geht hervor, dafs sie fast nur aus *Guajakol* und dessen Homologen bestehen, von denen das *Methyl-*, *Äthyl-* und *Propylguajakol* sicher nachgewiesen wurde. Dadurch würde sich der Nadelholzteer von dem der Buche, Birke und Espe unterscheiden, denn in diesen Teerarten wurden neben geringen Mengen von 1-atomigen Phenolen in erheblichen Mengen Verbb. des 3-atomigen Phenols, d. h. des Pyrogallols, gefunden. Über die Konstitution einer Verb. $C_{11}H_{16}O_3$, und eines hochsiedenden Phenols, $C_{13}H_{16}O_2$, liefs sich nichts genaueres ermitteln, nur so viel ist sicher, dafs auch diese Körper Derivate des Brenzkatechins sind. Diese höher sd. Derivate des Guajakols sind in ihrer desinfizierenden Kraft nicht schwächer, als das Guajakol. Möglicherweise ist das auch der Grund, dafs der Fichtenteer stärker desinfizierend als der Birkenteer ist.

Bei der Destillation des Teers gehen mit den KW-stoffen und Guajakolen auch flüchtige Fettsäuren über, die zu mehr als 90% aus Essigsäure bestehen. Aufserdem wurde noch nachgewiesen *Valeriansäure*, *Capronsäure* und *Önanthsäure*, die aber nicht die normalen Säuren zu sein scheinen. Alle drei Säuren in 20%iger alkoh. Lsg. waren optisch inaktiv. Möglicherweise sind in dem Fichtenteer noch andere bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäuren enthalten, die indes von den Harzsäuren nicht getrennt werden konnten. Aus dem Birkenteer konnten Vff. eine feste Fettsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, isolieren, die indes nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Fichtenteere liefs sich bei gleichem Verfahren diese Säure nicht isolieren. In dem Fichtenteere, namentlich in den schlechteren Sorten desselben, kommt dagegen in wechselnden Mengen eine andere krystallinische Säure vor, die als optisch inaktive *Pimarsäure* erkannt wurde.

Der Holzteer ist als solcher oder in Form daraus dargestellter Präparate im stande für die grobe Desinfektion die Carbolsäure, vollkommen zu ersetzen. Ein wesentlicher Übelstand beim Holzteere ist die infolge seiner verschiedenartigen Darstellungsweise ungleichmäfsige Zus. und antiseptische Wirkung. Diesem Übelstande könnte aber durch staatliche Kontrolle abgeholfen werden. Die Vorzüge des Holzteers gegenüber Carbolsäure, und ganz speziell für Rufsland, sind offenkundig. Der Holzteer, und namentlich der wirksamere Fichtenholzteer, ist bedeutend billiger, jedermann bekannt u. zugänglich, und seine Bestandteile sind für den menschlichen, resp. tierischen Organismus viel weniger giftig, als die reine Carbolsäure. Nicht zu unterschätzen ist auch der Umstand, dafs der Holzteer nicht allein desinfizierend, sondern auch in hohem Grade desodorierend wirkt. (Arch. Sc. biologiques Petersbourg. II. 359—423; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 1—45. 14/11. 93. Petersburg. Laborat. für experim. Medizin.) SACHSSE.

Th. K. Geissler, *Über die Bedeutung einiger Teerpräparate als Desinfektionsmittel.* Unters. wurde die Einw. von RAPTSCHEWSKI's *Pixol*, DANILEWSKI's *Phenol-*

kalkslg., *Soda-Teerwasser* und von NENCKI's *alk. Teerlsg.* auf Reinkulturen von Cholerabacillen und Darmbakterien. Ein Desinfektionsmittel mufs nach Vf. rasch und zuverlässig wirken und alle Bakterien mit ihren Sporen in dem betr. Medium vernichten. Bei Spülichtgruben kann man sich mit 24stdg. Frist begnügen, bei Cholerastühlen ist 1 Stde. schon zu lang für die Praxis. Als Maximalmenge des Desinfizierens gilt die gleiche Menge wie die zu desinfizierende Substanz. Keines der geprüften Präparate erfüllte die Forderungen Vfs., da eine vollständige Desinfektion von Cholerastühlen mittels alk. Teerlsg. erst in 2 Stdn., mittels der anderen Präparate noch nicht in 24 Sdn. erreicht wurde. NENCKI's Präparat tötet zwar den Cholerabacillus allein schon nach 10 Min., aber einige mit dem Choleravibrio zusammen ausgeschiedene Darmbakterien schützen ihn gleichsam vor dem Überwuchern durch andere Saprophyten und begünstigen seine Vermehrung. Vf. plädiert deshalb für völlige Desinfektion, die auch die Begleiter u. Vertheidiger des Cholerabacillus vernichtet, so dafs diese nicht in den Boden gelangen können u. der Einw. der Choleravibrionen Vorschub leisten. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 789—91.) HEFELMANN.

Robert und **Siegel**, *Über die toxischen Bestandteile von Iatropha Curcas und Croton Tiglium.* Aus den von Fett befreiten Samen von Jatropha Curcas wird das *Curcin*, ein Toxalbumin, gewonnen, welches im lebenden Organismus Brechen und blutige Diarrhöe hervorruft. Das Curcin zers. sich leicht durch Wärme oder komplizierte Fällungsmethoden. — Das Curcasöl enthält nicht das Triglycerid der Ricinoleïnsäure, aber es lassen sich durch fraktionierte Fällungen Palmitinsäure, Myristinsäure, Myristicinsäure u. eine neue Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die *Curcinoleïnsäure*, E. unter 13°, gewinnen. Das Curcasöl bewirkt Durchfall und Brechen. — Crotonöl wird mit Barythydrat verseift. Die Barytseife wird mit W. gewaschen. Ä. entzieht der Seife das Oleat und Crotonoleat. Aus dem Verdampfungsrückstand des Ä. löst 90% A. nur das Crotonoleat, aus welchen die *Crotonoleïnsäure*, D. 0,9896, E. 6°, ll. in A., Ä., Bzl., PAe. und Eg. gewonnen wird. Aus der Analyse ergiebt sich für die Säure die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ aus der Molekulargewichtsbestimmung wird auf die verdreifachte Formel geschlossen. Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen aus dieser Säure Sebacinsäure und Oxalsäure. — Das wirksame Prinzip von *Radix Jatrophae nacorrhizae* ist l. in A. und kochendem W.; es ist kein Toxalbumin und wirkt kräftig abführend. (Bull. of pharm. 1893; Apoth.-Ztg. **8**. 596—97. 2/12. 93.) FROMM.

P. A. Vos und **M. F. de Jong jr.**, *Beiträge zur Untersuchung von Kirschlorbeerwasser.* Da bei der Dest. von Kirschlorbeerwasser anfangs HCl entweicht, legen Vff. Waschflaschen vor, fügen später das Waschwasser zum Destillat u. schütteln kräftig um, bis sich alles Öl gelöst. Sie erhielten so ein Prod., in welchem das Verhältnis von freier zu gebundener HCy wie 1 : 6,3 und 1 : 6,9 ist. Es entspricht dies Verhältnis den Anforderungen, welche VAN ITALLIE (**93**. I. 988) an ein gutes Kirschlorbeerwasser stellt. (Nederl. Tjdschr. Pharm. **5**. 353—55. Dez. 15/10. 93. Rotterdam.) MUHLERT.

Analytische Chemie.

Franz Musset, *Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Analyse.* Die Ausscheidung von Schwefel bei Zusatz von Salzsäure zu der von den unl. Schwefelmetallen abfiltrierten Schwefelammoniumlsg. ist so stark, dafs es sich oft schwierig sofort entscheiden läfst, ob geringe Mengen von Arsen und Zinn in derselben vorhanden sind. Füllt man in solchen zweifelhaften Fällen ein Reagensglas zur Hälfte mit der milchigen Fl., setzt ca. 5 ccm CS_2 zu und schüttelt kräftig, so klärt sich die wss. Schicht, indem der Schwefel sich in dem Schwefelkohlenstoff löst. Die CS_2-Schicht ist bei Abwesenheit eines Schwefelmetalles klar und durchsichtig, wenn auch

von einigen Scheidewänden durchsetzt, bei Anwesenheit eines solchen dagegen undurchsichtig, da das Schwefelmetall im CS_2 nur suspendiert ist.

Geringe Ndd. anderer Art, welche gegen H_2S unempfindlich sind, lassen sich mit CS_2 aus der wss. Fl. ausschütteln, dann durch 3—4-maliges Schütteln mit neuem W. nach auswaschen und schliefslich durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in einem Schälchen isolieren. Als weiterer Vorteil erscheint hierbei, dafs der Nd. sich nicht auf einem Filter befindet. (Pharm. Centr.-H. **34**. 737. 21/12. 93. Emmerichenhain.) WACHTER.

R. B. Truman, *Ein Apparat zur Extraktion und Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.* Der Apparat wird zuerst leer gepumpt, dann mit einer gemessenen Menge W. beschickt, und dieses wird bei gewöhnlicher und darauf bei höherer Temperatur durch Evakuieren von gel. Gasen und von lose gebundener CO_2 befreit. Die Konstruktion des Apparates läfst sich aus der vorliegenden Quelle nicht ersehen. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.]; Chem. News **68**. 302. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

F. Wallis Stoddart, *Wasseranalyse — die Interpretation der Resultate.* Der Vf. bekämpft die von vielen Seiten vertretene Ansicht, dafs die *Gegenwart von Nitraten im Wasser* keinen Beweis für deren Schädlichkeit liefere. Die Ansicht, dafs die Nitrate an sich ganz unschädlich seien, ist noch nicht genügend erwiesen, und es wäre zu prüfen, ob wirklich ein — nicht selten vorkommender — Betrag von 30 grain Magnesium- oder Calciumnitrat in einer Gallone W. unbedenklich sei. Dafs Wässer, die von schädlichen Zuflüssen frei sind, sehr häufig Nitrate enthalten, wird vielfach als Argument gegen den Nutzen des Nitratnachweises in W. angeführt. Nun kommen aber natürliche Nitratlagerstätten in unseren Gegenden nicht vor; aus den Überresten ausgestorbener Organismen kann sich kein Nitrat bilden, da eine Veränderung der Fossilien jetzt nicht mehr eintreten kann, diese also keine Nitrate abgeben können. Das Vorkommen von Nitraten im Regenwasser kann als Beweis der unschuldigen Herkunft von gröfseren Mengen Nitrat im W. nicht dienen, da höchstens 0,0875 grains Stickstoff in der Gallone Regenwasser, im Durchschnitt 0,0238 grains aufgefunden wurden. Die gröfseren Nitratmengen finden sich aber nur in dem in grofsen Städten niederfallenden Regen und rühren wahrscheinlich von dem im Rauch der Steinkohlen enthaltenen Ammoniak her. Das in den Städten niederfallende W. kommt aber für die Brunnen nicht in Frage, da es nicht in den Boden eindringt. Aus der Verwesung von Vegetabilien kann das Nitrat im Wasser nicht stammen, weil diese auch unter den für die Fäulnis günstigsten Bedingungen nur minimale Mengen Ammoniak entwickeln. Es ist also keineswegs der Beweis erbracht, dafs gröfsere Mengen von Nitraten auf anderem Wege ins W. gelangen, als durch Fäulnis tierischer Überreste. Dafs andererseits frische Abwässer von Nitrat frei sind, spricht nicht gegen die Notwendigkeit, auf Nitrate zu prüfen, wenn nur daneben auch auf Nitrit und Ammoniak geprüft wird.

Dafs die zur Bildung von Nitraten führende Oxydation alle schädlichen Substanzen zerstöre, ist nicht erwiesen, da im Gegenteil die Nitrierung eine Funktion lebender Organismen ist und unter Bedingungen erfolgt, welche für die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen günstig sind. Es wird ferner geltend gemacht, dafs die Nitrierung nur während der Filtration durch eine so dicke Bodenschicht erfolge, dafs alle schädlichen Stoffe dabei absorbiert oder auf anderem Wege unschädlich gemacht werden. Hiergegen aber sprechen namentlich die Erfahrung im Gebiet der Kreide, die in der Gegend von London gemacht worden sind, wonach gewisse Bodenarten eine überaus schnelle Nitrierung in geringen Tiefen bewirken, ohne dafs angenommen werden darf, dafs die Wässer vollständig unschädlich geworden seien. (The Practitioner; Analyst **18**. 293—301. Dezbr. 1893.) BODLÄNDER.

M. Mansfeld, *Bestimmung des freien und des „Albuminoidammoniaks" im*

Trinkwasser. Methodisch bietet die Arbeit nichts Neues dar. Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende allgemeine Schlüsse: *Tiefbrunnenwasser,* das sehr vollkommen auf natürlichem Wege gereinigt ist, enthält noch nicht 0,01 mg Albuminoidammoniak. *Filtriertes See- oder Flufswasser* soll nur 0,05 bis 0,1 mg enthalten. *Schlechtes Brunnenwasser* zeigt 0,12 bis 0,8 mg, *Kanalwasser* 0,9 mg und mehr im Liter. — Bei Ggw. von mehr als 0,08 mg pro Liter an freiem Ammoniak ist Infektion eines Brunnenwassers durch Harn anzunehmen, wenn gleichzeitig viel Chloride zugegen sind. Viel Albuminoidammoniak, wenig freies Ammoniak und fast gänzliche Abwesenheit von Chloriden deuten auf pflanzliche Verunreinigungen des W. hin. (Z. Österr. Apoth.-V. **5**. Nr. 34; Apoth.-Ztg. 8. 614. Wien. Lab. d. österr. Ap.-Ver.) HEFELMANN.

Hanns Frhr. von Jüptner, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Eisenerzen.* Die allgemein übliche Methode der P-Bestimmung in Erzen liefert zu niedrige Resultate, falls die Erze erhebliche Mengen BaO (in Form von Schwerspat) enthalten. Es ist in solchen Fällen dringend nötig, den unl. Rückstand durch Schm. mit $KNaCO_3$ aufzuschliefsen, die vorhandene SiO_2 abzuscheiden und erst im Gesamtfiltrate P_2O_5 durch Molybdänlsg. zu fällen. (Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 616—17. Neuberg. Lab. d. öst. alpinen Montangesellschaft.) HEFELMANN.

E. Geissler, *Prüfung des Natrium phosphoricum auf kohlensaures Natron.* Die Prüfung des Natriumphosphats nach dem Arzneibuch läfst nur gröfsere Mengen von Carbonat erkennen. Auch die Entstehung eines Nd. von Ammoniummagnesiumphosphat bei Zusatz von NH_4Cl und $MgSO_4$ läfst nicht auf die Gegenwart von Carbonat schliefsen, da nach Vf. auch reines Natriumphosphat mit absolut neutralem Chlorammon und Magnesiumsulfat einen Nd. von $MgNH_4PO_4$ giebt. Da die über letzterem Nd. stehende Fl. sauer reagiert, so läfst sich schliefsen, dafs die Rk. nach folgender Gleichung verläuft:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + MgSO_4 = MgNH_4PO_4 + NaHSO_4 + NaCl.$$

Mit Phenolphtaleïnlsg. lassen sich nun scharfe Spuren von Carbonat nachweisen, indem reines Natriumphosphat hierdurch nicht, dagegen solches mit nur $^1/_{10}$% Carbonat durch Phenolphtaleïn rot gefärbt wird. Die erhältlichen Handelssorten von Natriumphosphat färbten Phenolphtaleïn sämtlich. (Pharm. Centr.-H. **34**. 729. 21/12. 93. Dresden.) WACHTER.

Christian Göttig, *Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl.* Der Vf. unternahm eine experimentelle Prüfung sämtlicher zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen vorgeschlagenen Methoden und teilt die Ergebnisse der einzelnen Methoden, sowie deren Ausführung in gut übersichtlicher Weise mit. Graphithaltiges Eisen wurde ohne vorherige Abscheidung des Kohlenstoffs auf trockenem und nassem Wege oxydiert. Die Oxydation auf trockenem Wege erfolgte durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff nach ROSE und KUDERNATSCH, KEIL und GINTL, mit Kupferoxyd und Bleichromat nach WÖHLER, mit Bleichromat und Kaliumchlorat nach REGNAULT und BROMEIS, mit Bleioxyd u. Kaliumdichromat nach BROMEIS, mit Bimssteinpulver, Kupferoxyd und Bleichromat nach MULDER, mit Kaliumdichromat und Bleichromat nach MAYER und mit Bleichromat mit oder ohne Kupferoxyd. Das Verfahren der Elementaranalyse liefert keine gleichmäfsig genauen Resultate, weil das Ende des Oxydationsprozesses schwer zu erkennen ist, u. schmelzendes Eisenoxyd Eisenteilchen einhüllen und damit Kohle der Oxydation entziehen kann. Auch ist der Aufwand an Zeit und Gas zu grofs, als dafs diese Methoden zu empfehlen wären.

Für die Oxydation des vorher nicht ausgeschiedenen Kohlenstoffs auf nassem Wege wurden die Methoden von GMELIN, JÜPTNER, RÜRUP and WIBORGH benutzt. Es kann nach der Vermischung der Eisenprobe mit H_2SO_4 und

Chromsäure sich eine geringe Menge Kohlenstoff in Form von KW-stoffen verflüchtigen, ehe die Chromsäure die zur Oxydation nötige Temperatur erreicht hat. Dieser Übelstand läfst sich durch Anwendung eines gröfseren Überschusses von Chromsäure vermeiden; da andere Fehlerquellen nicht vorhanden sind, sind diese Methoden empfehlenswert.

Bei Prüfung der Methoden, welche auf Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem Eisen vor der Oxydation beruhen, ergab sich, dafs die Abscheidung auf trocknem Wege durch Chlor, Chlorwasserstoff oder Quecksilberchlorid und nachherige Verbrennung wegen der Schwierigkeit, das Ende der Verbrennung des Graphits zu bestimmen, unsichere Resultate giebt; die Oxydation des abgeschiedenen Kohlenstoffs durch Chromsäure und H_2SO_4 giebt nur bei fast völliger Abwesenheit von Mangan gute Resultate, weil das schwer flüchtige Manganchlorür Bildung von Chlorochromsäure veranlafst. Die ULLGREEN'sche Methode giebt in der von CLASSEN vorgeschlagenen Modifikation brauchbare Zahlen, namentlich bei Verwendung von mehr Chromsäure. Das Kupfer, welches dem nach diesen Methoden ausgeschiedenen Kohlenstoff beigemengt ist, braucht nicht vor der Oxydation entfernt zu werden, da Schwefeldioxyd wegen der Ggw. von Chromsäure nicht entweichen kann. Empfehlenswert ist der Apparat von FINKNER. Auch der auf nassem Wege abgeschiedene Kohlenstoff läfst sich durch Verbrennung nicht genau bestimmen. Das BERTHIER'sche Verfahren, den Kohlenstoff durch Rosten des Eisens an der Luft und Auflösung des Eisenoxyds abzuscheiden, erfordert zu viel Zeit. Die Abscheidung des Kohlenstoffs durch elektrolytische Auflösung des Eisens nach dem Vorschlage von WEYL wird am besten so ausgeführt, dafs man 2 g des grobgepulverten Roheisen auf ein als Anode dienendes feines Platinnetz bringt und in verd. HCl durch den Strom eines Elementes löst, während ein Platinblech als Kathode dient; es ist hierbei möglich, den Kohlenstoffgehalt einer grob gestofsenen Durchschnittsprobe zu bestimmen, aber es ist grofse Übung und viel Zeit für die richtige Durchführung der Methode erforderlich. Die gasanalytische Messung der bei Verbrennung von ausgeschiedenem Kohlenstoff mit Kupferoxyd entstehenden CO_2 nach PARRY wurde nicht geprüft, weil die Verbrennung graphithaltiger Rückstände unsichere Resultate liefert.

Für die Untersuchung graphitfreier Eisensorten ist die Verbrennung des nicht abgeschiedenen Kohlenstoffs im Sauerstoffstrom nicht zu empfehlen. Die direkte Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs auf nassem Wege ohne vorherige Abscheidung läfst sich nach den Methoden von GMELIN und RÜRUP ausführen, ohne dafs Kohlenwasserstoffe entweichen, so dafs das Leiten über erhitztes Kupferoxyd oder Bleichromat nicht nötig ist. Das Verf. von JÜPTNER mufs dahin modifiziert werden, dafs mehr Chromsäure und konzentriertere H_2SO_4 angewandt wird. Die volumetrische Methode von WIBORGH giebt für die Praxis hinreichend genaue Resultate. Wenn man den Kohlenstoff graphitfreier Eisensorten durch Erhitzung im Chlorstrome ausscheidet, läfst er sich durch nachherige Verbrennung im Sauerstoffstrome genau bestimmen; bei mäfsigem Mangangehalt ist ein Auswaschen des Manganchlorürs vor der Verbrennung nicht nötig, wenn bei der Verbrennung eine Silberspirale in dem Rohr enthalten ist. Von den Methoden, bei welchen das Eisen vor der Oxydation auf nassem Wege durch Metallsalzlsgg. entfernt wird, giebt die Auflösung in Kupfervitriol und Oxydation des Rückstandes mit CrO_3 und H_2SO_4 ziemlich befriedigende Resultate. Die von BUNSEN und SPRENGER vorgeschlagenen Methoden sind genau, aber umständlich. Am besten bewährt sich die Ausscheidung des Kohlenstoffs durch Kupferchloridchlorkalium oder Kupferchloridchlorammonium. Die Chlorsilbermethoden von BERZELIUS und GURLT sind genau, aber zeitraubend. Die Methode von BOUSSINGAULT, nach welcher der Kohlenstoff durch Quecksilberchlorid ausgeschieden und aus der Gewichtsdifferenz des Rückstandes vor und nach dem Glühen bestimmt wird, ergiebt zu hohe Zahlen, weil der Rückstand wahrscheinlich auch Wasserstoff enthält.

Die EGGERTZ'sche Methode der Behandlung des Eisens mit Jod und W. u. Wägung des aus Jodkohlenstoff bestehenden, bei 100° getrockneten Rückstandes, der 60% C enthält, liefert auch bei weifsem Roheisen mit 0,5% Si gute Resultate. Ungenau dagegen ist die Auflösung des Eisens durch Brom und Wägung der Bromkohle, weil sich häufig neben der Kohle ein klebriger Stoff ausscheidet. Die Auflösung in bromhaltiger HCl und Oxydation des Rückstandes mit Chromsäure und H_2SO_4 hat keine Vorteile vor anderen einfacheren Methoden der nassen Oxydation.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von WEYL durch elektrolytische Auflösung empfiehlt sich namentlich für solche Fälle, in denen eine Zerkleinerung der Eisenproben nicht angängig ist. Es wird hierbei die oben erwähnte Modifikation angewandt und als Elektrolyt Kaliumdichromat enthaltende verd. H_2SO_4, wodurch das Auswaschen des Rückstandes vor der Oxydation auf nassem Wege erspart wird. Die von PARRY vorgeschlagene volumetrische Methode, nach welcher der aus Kupfer und Kohle bestehende Rückstand verbrannt und die CO_2 über Quecksilber gemessen wird, hat nicht die Fehlerquelle der Löslichkeit der CO_2 in W. wie die Methode von WIBORGH, giebt aber niedrige Zahlen, weil das Kupfer Spuren von Kohlenstoff einschliefst und vor der Verbrennung schützt. Für praktische Zwecke ist deshalb die Methode von WIBORGH vorzuziehen.

Die Ergebnisse seiner Unters. fafst der Vf. in folgenden Vorschlägen zusammen. In graphithaltigen Eisensorten wird der Kohlenstoff schnell u. sicher durch direkte Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 bestimmt, wenn die Menge der Chromsäure die des Eisens um etwa das 12—15-fache übertrifft und eine Verbrennungsröhre zur Oxydation entweichender KW-stoffe eingeschaltet wird. Grobkörnige Proben können elektrolytisch aufgeschlossen werden. Die WIBORGH'sche Methode ist nur dort zu empfehlen, wo eine empfindliche Wage fehlt. Wegen der Schwierigkeit, ausgeschiedenen oder im Eisen enthaltenen Graphit zu verbrennen, sind alle hierauf beruhenden Methoden zu verwerfen. — Für graphitfreie Eisenarten empfiehlt sich die Entfernung des schwach glühenden Eisens im Chlorstrom und Verbrennung des Rückstandes im Sauerstoffstrom, wenn eine grofse Reihe Kohlenstoffbestimmungen auszuführen ist. Bei Unters. einzelner Proben empfiehlt sich die direkte Behandlung der Probe mit Chromsäure und H_2SO_4 unter Einschaltung einer Oxydationsröhre nebst Trockenapparat und Benutzung der Apparate mit Kühlvorrichtung von JÜPTNER, CLASSEN oder FINKNER, eventuell die RÜRUP'schen Methode, bei welcher durch Anwendung von mehr Chromsäure die Oxydationsröhre vermieden werden kann.

In einem Anhang teilt der Vf. die Ergebnisse seiner Versuche über die Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffs mit. Ein längeres Auskochen mit HCl oder HNO_3 macht das spätere Auswaschen des Rückstandes mit W., Kalilauge, A. und Ä. unnötig und giebt bessere Resultate, als wenn unter Anwendung dieses Auswaschungsverfahrens das Kochen der Eisenprobe in der auflösenden Säure unterlassen wird. HNO_3 ergiebt oft niedrigere Zahlen als HCl, was teilweise darauf beruht, dafs der nichtgraphitische Kohlenstoff durch HNO_3 besser gelöst wird, teilweise vielleicht auf einer geringen Angreifbarkeit des Graphits für HNO_3. Trotz letzteren Umstandes ist die Anwendung von HNO_3 vorzuziehen, weil diese schon bei einstündigem Kochen den Graphit isoliert; derselbe wird durch Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 bestimmt. — Eine Tafel mit 10 Zeichnungen der vom Vf. empfohlenen Apparate ist der Monographie beigegeben. (Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses. Zweiter Abschnitt. Berlin 1894. LEONHARD SIMION 4° 57 SS.)

BODLÄNDER.

Hanns Frhr. von Jüptner, *Über die chemische Untersuchung von Eisen und Stahl.* Vf. unterwirft die Analysenfehler bei der Unters. von Eisen und Stahl einer kritischen Besprechung. Nach PARKER ergaben die Unterss. einer und derselben

Flufseisenplatte durch fünf hervorragende Analytiker nachstehende Maximaldifferenzen:

Für: C 0,10%; für Si 0,013%; für S 0,017%; für P 0,024%; für Mn 0,438%.

Die von vier Chemikern ausgeführten P-Bestimmungen in einem tiefgrauen Roheisen ergaben: 0,092—0,088—0,084—0,0744% P. Bei einer grofsen Anzahl von Stahlanalysen, die von zwei Chemikern mit denselben Materialien ausgeführt wurden, sind die Differenzen nicht geringer, sondern in manchen Stücken noch gröfser. Auch Beispiele, wo die mangelnde Übereinstimmung der Parallelanalysen lediglich auf ungenaues Arbeiten zurückzuführen sind, führt Vf. an. Besondere Berücksichtigung verdienen die von v. Reis u. a. schon hervorgehobenen Differenzen, welche durch Ungleichheiten im Probenmaterial hervorgerufen werden, selbst da, wo Proben ein und desselben Metallstückes von sehr kleinen Dimensionen vorliegen. Bei Cement- und Glühstahl ist die Ungleichheit des Materials bekanntlich am gröfsten. Zur Illustration des Gesagten registriert Vf. folgende Analysen von Bessemer und Siemens-Martin-Stahlingots:

	Bessemerstahlingot		Siemens-Martinstahlingot von 1900 kg			
			oben		unten	
	Kopfende	Bodenende	innen	aufsen	innen	aufsen
C	0,248%	0,224%	0,366%	0,391%	0,381%	0,348%
Si	0,387 „	0,243 „	0,144 „	0,123 „	0,092 „	0,110 „
Mn	0,134 „	0,155 „	0,765 „	0,922 „	0,739 „	0,671 „
P	0,061 „	0,043 „	—	—	—	—

Auf Grund vorstehender Betrachtungen stellt Vf. folgende Grundsätze auf. 1. An Stelle kleiner Hüttenlaboratorien schaffe man gröfsere, gut eingerichtete Zentrallaboratorien für das Hüttenfach oder übergebe die Analysen gut eingerichteten Privatlaboratorien. — 2. Analysen aus verschiedenen Zeitabschnitten und verschiedenen Laboratorien sind ohne fachkundige Kritik nicht mit einander vergleichbar. — 3. Bei der Auswahl von Untersuchungsverfahren, die exakte Resultate geben sollen, bevorzuge man im allgemeinen möglichst einfache bewährte Verff. — 4. Die bisherigen Analysen stellen nur Bausch- oder Elementaranalysen des Eisens und Stahles dar. Der Zukunft ist die Aufgabe gestellt, die verschiedenen Legierungen, die das Eisen enthält, analytisch zu zerlegen und die einzelnen näheren Bestandteile zu charakterisieren. (Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 617—20. Neuberg. Lab. der öst. alpin. Montangesellschaft.) Hefelmann.

Harry C. Jones, *Über die Untersuchung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd.* Die von Adolphe Carnot unter obigem Titel veröffentlichte Arbeit (vgl. **93**. II. 191 und 712) ist nur ein spezieller Fall der vom Vf. (**90**. II. 1027) gegebenen Methoden. (C. r. **117**. 781—83. 4/12. [im November] 93. Leipzig. Univ.-Lab.) Fromm.

Hanns Frhr. von Jüptner, *Zur Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Metallen bei der Untersuchung von Eisen- und Stahlproben etc.* Fresenius erwähnt, dafs sich kleinere Mengen von Fe_2O_3 von Co und NiO vollkommen trennen lassen, wenn man die h. Lsg. mit NH_4Cl u. dann mit überschüssigem NH_3 versetzt, den Nd. nach mehrstündiger Digestion auswäscht, wieder in HCl l., nochmals in gleicher Weise mit NH_3 fällt u. diese Operation ein drittes Mal wiederholt. In dem Filtrate werden Ni und Co, event. nach dem Eindampfen und Abrauchen des NH_4Cl, durch NH_4SH und nachträgliches Neutralisieren mit Essigsäure gefällt. v. Baumhauer fand, dafs dieses Trennungsverfahren auch bei Ggw. gröfserer Fe_2O_3-

Mengen exakt arbeitet, was Vf. durchaus bestätigt, da die Trennung, selbst wenn 200-mal mehr Fe als Ni u. Co vorhanden ist, quantitativ verläuft. — Um das event. gleichzeitig gelöste Mn von Ni und Co zu trennen, wird der NH_4SH-Nd. mit überschüssiger Essigsäure behandelt, worin sich MnS l., während NiS und CoS ungelöst bleiben. Auf die nämliche Weise gelingt es auch, Al von Ni und Co zu trennen. (Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 616. Neuberg. Lab. der öst. alpin. Montangesellschaft.) HEFELMANN.

P. Jannasch u. **J. Lesinsky**, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd VIII.* (Forts. zu **93**. II. 986.) Zur *Trennung des Wismuts von Kupfer* in der Kälte fällt man die Lsg. der Metalle in 5 ccm HNO_3 und 50 ccm W. mit einer Mischung von 50 ccm 3%igen Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm konz. NH_3, die man, um Aufschäumen zu verhüten, in langsamem Strahle zufließen läßt. Man filtriert nach kurzer Zeit, nachdem man vorher 100 ccm W. zugesetzt hat, und wäscht zuerst mit einer Mischung aus 2 Vol. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. NH_3 und 8 Vol. W., darauf mit warmem, stark verd. NH_3 (1:8) und zuletzt mit h. W. Das Auswaschen muß sehr sorgfältig erfolgen, und es gelingt dann meist, das Kupfer bis auf unwägbare Spuren aus dem Nd. zu entfernen. Bei sehr genauen Analysen l. man den Nd. unter Erwärmung in HNO_3, filtriert u. fällt von neuem. Den Nd. trocknet man, glüht nach der (**93**. II. 295) beschriebenen Methode, nimmt mit HNO_3 auf, dampft die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, und erhitzt zuerst vorsichtig, dann stärker bis zur Gewichtskonstanz. Wegen der Verunreinigungen des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds, die aus Kieselsäure u. Bariumsalzen bestehen, l. man das im Platintiegel gewonnene Wismutoxyd nochmals in HNO_3, filtriert den unl. Rückstand ab und wägt ihn zurück. Das alles Kupfer enthaltende Filtrat wird zur Verjagung des NH_3 eingedampft, der Rückstand wird zur Verjagung der HNO_3 mit H_2SO_4 erhitzt, das Kupfer wird als Sulfid durch H_2S ausgeschieden und durch Glühen des Nd. im Sauerstoffstrome in Oxyd übergeführt und so gewogen. — Nimmt man die Fällung des Wismuts in der Wärme vor, so läßt sich der Nd. von Wismutsuperoxydhydrat leichter auswaschen, u. noch leichter ist dies bei Fällung in Ggw. von Hydroxylamin. Hierbei werden aber geringe Mengen Kupfer hartnäckiger als bei Fällung in der Kälte zurückgehalten. — Vor der Fällung des Wismuts durch NH_3 oder Ammoniumcarbonat ohne Wasserstoffsuperoxyd haben die in Ggw. des letzteren hervorgerufenen Ndd. den Vorteil, daß sie weit leichter kupferfrei erhalten werden, und daß sich nicht Wismut wie bei der Carbonatfällung in überschüssigen Ammonsalzen etwas lösen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2908—12. 11/12. 93. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Valerian von Klecki, *Kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben großen Mengen von Eisen.* Vanadinverbb. geben bekanntlich mit verschiedenen Substanzen, wie Pyrogallol, Alkaloïden, Glykosiden etc. prächtige Farbenreaktionen. Vf. suchte eine Rk. aufzufinden, die gestattete, Vanadin neben Eisen auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen. Es mußten also Substanzen aufgesucht werden, die mit Eisenverbb. keine Farbenreaktionen geben und auch nicht mit konz. H_2SO_4 allein. Solche Substanzen sind die folgenden mit ihren Rkk. gegen Vanadinschwefelsäure.

Papaverin grünlichgelb, nach Wasserzusatz gelb.
Meconin grünlichgelb, nach Wasserzusatz grün.
Saponin gelb.
Peucedanin dunkel, nach Wasserzusatz farblos.
Jodol dunkelrotgelb, nach Wasserzusatz farblos.
Chininsulfat rotgelb, nach Wasserzusatz hellgrün.
Antifebrin braun, nach Wasserzusatz gelb.

Traubenzucker erhitzt grün, grünblau.
Milchzucker grünlich.
Dulcit grünlich.

Leider giebt keine dieser Substanzen eine intensive und beständige Farbe mit Vanadinschwefelsäure. Speziell die von Vf. näher studierten Färbungen wechseln sehr nach Menge des Vanadins, Konzentration, Temperatur, Zeitdauer etc. Die Empfindlichkeit der Rk. ist auch nicht sehr groſs, Milligramme werden nicht mehr angezeigt. Schlieſslich ist auch die Intensität der Färbung nicht proportional der Menge des Vanadins. (Z. angew. Ch. **5**. 374—80. 18/12. [2/11.] 93. Leipzig. MARPMANN's Laboratorium.) MUHLERT.

Valerian von Klecki, *Über die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure.* Die Bestimmung des Vanadins in Erzen bietet Schwierigkeiten, da es bisher noch keine guten Methoden giebt, um es von Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Chrom, welches es meist begleiten, zu trennen. Nach Vf. ist nun die durch Uransalze hervorgebrachte Fällung in schwacher Essigsäure unl., während vanadinsaures Chrom schon durch einen Tropfen Essigsäure gel. wird. Die Methode gab wenigstens bis auf 0,5—1% genaue Resultate. (Z. Anorg. Ch. **5**. 381—82. 18/12. [2/11.] 93.) MUHLERT.

Neumann Wender, *Die Furfurolreaktionen der Alkaloide.* Die WEPPEN'sche Identitätsrk. für Veratrin mit Zucker und konz. H_2SO_4 ist auf Furfurolbildung zurückzuführen. Vermischt man ein Körnchen Veratrin in einer Porzellanschale mit 2 bis 3 Tropfen einer Lsg. von 5 Tropfen Furfurol in konz. H_2SO_4, so entsteht eine anfangs gelbe, dann olivengrüne, an den Rändern blaue Färbung, die nach einigen Minuten durch Saftgrün in ein prächtiges Blau übergeht. Beim Erwärmen über der Flamme färben sich die heifsesten Stellen purpurviolett, bis nach einigen Minuten die ganze Mischung purpurviolett wird. — Die Furfurol-H_2SO_4-Mischung hält sich längere Zeit unzers. und liefert keine störenden Nebenrkk. Atropin, Aconitin und Colchicin ergaben mit diesem Reagens wenig charakteristische, braune Mischungen. Strychnin liefert zunächst eine schmutzigbraune Färbung, beim Erwärmen dunkelgrün werdend; auf Zusatz einiger Tropfen W. in schmutziges Blau und Violett übergehend. Morphin färbt sich rotbraun, beim Erwärmen violettrot. Codeïn giebt eine farblose Mischung. Sabadillin und Papaverin: wie Veratrin, doch weniger rein; bräunlich, dann schmutzig violett. Digitalin: braune, beim Erwärmen rötlich werdende Mischung. Chinin: dunkelbraungrüne Mischung; beim Erwärmen grün, dann braun. Auf W-Zusatz Grünfärbung der Ränder. Coniin und Nikotin: charakteristische Färbungen fehlen. (Pharm. Post **26**. 574—75. Czernowitz.) HEFELMANN.

Ed. Donath, *Notiz über die Reaktion einiger Zuckerarten gegen Boraxlösung.* Wenn man eine mit Lackmus oder Phenolphtaleïn gefärbte Boraxlsg. mit Glycerin versetzt, so tritt bekanntlich Rotfärbung, beziehungsweise Entfärbung ein, beim Kochen aber wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Es verhält sich also das Glycerin gegen Boraxlösung in der Kälte wie eine S. Vf. bezeichnet die Rk. als eine „thermostrophe". Offenbar wird in der Kälte durch das Glycerin Borsäure in Freiheit gesetzt, in der Wärme aber umgekehrt wieder gebunden. Dieselbe Rk. geben nun auch eine Reihe von Zuckerarten, welche Vf. untersuchte, nämlich: Saccharose, Dextrose, Lävulose, Maltose, Laktose, Raffinose, Mannit. Die Rk. findet jedoch nur in ziemlich konz. Lsgg. statt und ist zur Titration der Zuckerarten nicht geeignet. Interessant ist, daſs auch das optische Verhalten von Zuckerarten durch Boraxlsg. beeinfluſst wird. Es scheint also, daſs in wss. Lsg. zwischen Borax und Zuckerarten eine chemische Umlagerung stattfindet. (Chem.-Ztg. **17**. 1876. 13/12. 93.) MUHLERT.

Sanglé-Ferrière, *Nachweis des Abrastols in den Weinen.* Abrastol hat dieselbe Zus. wie Asaprol und ist *β-naphtolschwefelsaures Calcium*, $(C_{10}H_7OSO_3)_2Ca$. Es wird zur Konservierung des Weines empfohlen. Die schöne Blaufärbung, welche das Abrastrol mit Eisenchloridlsg. giebt, ist selbst in wenig gefärbten Weinen nicht zu konstatieren. Darum verfährt Vf. folgendermafsen: 200 ccm Wein und 8 ccm HCl werden 1 Stunde am Rückflufskühler erhitzt. Dadurch wird der Naphtoläther verseift. Die erkaltete Fl. wird mit Benzin ausgeschüttelt, die Benzinlsg. gewaschen und dann bei niedriger Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird in 10 ccm Chlf. gelöst, zu der Lsg. wird ein Stück Ätzkali gegeben und 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Selbst bei Anwesenheit geringer Mengen von β-Naphtol entsteht durch diese Rk. im Chlf. erst eine blaue, dann eine grüne und endlich eine gelbe Färbung. (C. r. **117**. 796—97. 4/12. 93.) FROMM.

Anselmo Cavalli, *Nachweis einiger Pflanzenfarbstoffe im Wein.* PAGNOUL's Seifenlsg. ist ein geeignetes Reagens auf Teerfarbstoffe im Wein, versagt aber bei der Prüfung auf fremde Pflanzenfarbstoffe. Vf. benutzt 5%ige Elbeuf-Seifenlsg. mit 66,5% Fettsäuren, 7,3% Alkali und 26,5% W. Man fügt zu 2 ccm Wein 10 ccm dieser Seifenlsg. Reiner Rotwein nimmt je nach seiner Qualität eine dunkelrote, rosa oder fahl rotviolette Farbe an. Bei Ggw. von Malvenfarbe erscheint eine intensive Violettfärbung, bei Ggw. von Blauholz eine braune oder kaffeebraune Färbung, die immer stärker wird. Fernambuk liefert eine ziegelrote Färbung, die nach dem Kochen der Fl. in Gelb umschlägt, während die Rotweinfarbe nicht verblafst. Phytolakka giebt ein beständiges schönes Rot, Kochenille eine dunkelrote, nach u. nach schwächer werdende Färbung. Indigo wird blau gefärbt. Man beobachtet zunächst die Färbung direkt nach der Mischung der Fl. und darauf nach einiger Zeit wieder. Vorher überzeugt man sich von der Abwesenheit der Teerfarbstoffe und den Rkk., die notorisch reine Rotweine liefern. (Rev. intern. falsific. **7**. 62.) HEFELMANN.

A. Hilger und **K. Jansen**, *Zum gerichtlich-chemischen Nachweis der Alkaloide und narkotischen Bitterstoffe.* (Schlufs von Seite 114.) C. Versuche mit Atropin. Auch hier erwies sich Chlf. als das beste Lösungsmittel, da es bereits der sauren Gipsmasse den Hauptteil des Atropins entzog. — D. Verss. mit Veratrin. Aus der sauren Gipsmasse löste besonders Chlf. viel Alkaloid, auch aus der alk. M. ergab Chlf. die gröfsere Menge. — E. Verss. mit Colchicin. Colchicin wird weder mit A., noch mit Chlf. der sauren Gipsmasse völlig entzogen, und es empfiehlt sich daher, dieses Alkaloid nach dem Gipsverf. erst im Chlf.-Auszuge der alk. Gipsmasse zu suchen. — F. Verss. mit Digitalin. Auch für Digitalin gilt das beim Colchicin Gesagte. — G. Verss. mit Morphin. Chlf. l. aus der sauren Gipsmasse kein Morphin, aus der alk. Gipsmasse nur geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen. Hier ist das Ä.-Gipsverf. von KÜSTER empfehlenswert. In unbekannten Fällen behandelt man besser die mit Chlf. erschöpfte alk. Gipsmasse mit Amylalkohol, der Morphin sehr leicht löst.

Das Gipsverf. hat in allen von Vff. untersuchten Fällen gute Dienste geleistet zur Erlangung schwach gefärbter Lsgg. und zuverlässiger Resultate. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 30—32.) HEFELMANN.

Harry Snyder, *Bemerkungen über Löwenthal's Methode der Bestimmung des Tannins.* Die Gelatinelsg. mufs sterilisiert sein, damit nicht durch Mikroben l. Produkte in ihr gebildet werden; auch mufs man die l. Stoffe, welche bei Behandlung der Lsg. von Gelatine mit Tannin nicht gefällt werden, in einem Leerversuch bestimmen und bei der Gerbstoffbestimmung in Rechnung bringen. Die Oxydation der ursprünglichen Lsg. vor und nach dem Tanninzusatz und der Indigolsg. durch Permanganat mufs unter gleichen Bedingungen, namentlich bei gleich langer Dauer und Temperatur der Erhitzung ausgeführt werden, weil wie bei der Wasseranalyse

die Menge des reduzierten Permanganats mit der Erhitzungsdauer steigt. Der Endpunkt der Rk., die Entfärbung der Indigolsg. ist ziemlich scharf, und seine Nähe kann an dem Übergang der dunkelblauen in die hellblaue Farbe erkannt werden, eventuell kann man bei Überschreitung der Grenze mit Indigolsg. zurücktitrieren. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 560—62. Univ. of. Minnesota.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Genauigkeit in der Analyse von Molkereiprodukten. Teil I. Milchanalyse.* Zur Fettbestimmung eignet sich wasserfreier Ä. am besten, wiewohl auch PAe. und Chlf. richtige Resultate, aber nicht so schnell ergeben. Die Milch muſs auf einer porösen Substanz getrocknet sein, oder die Fl. darf nur Fett im ungelösten Zustande enthalten (Methode von WERNER-SCHMID). Die Fettbestimmung ist die genaueste; der wahrscheinliche Fehler einer Fettbestimmung ist $\pm$ 0,031% und der wahrscheinliche Unterschied zwischen berechnetem und bestimmtem Fett ergab sich in 132 Verss. $\pm$ 0,067%. Wenn die Acidität, die organischen Basen und die durch die Aschebestimmung nicht zu ermittelnden Salze nicht berücksichtigt werden, muſs die Summe der Bestandteile 99,8% betragen. Die Grenze von 3% für das Fett und 8,5% für das feste Nichtfett ist für manche Milchsorten zu hoch. Ein bestimmtes Merkmal, woraus sicher auf Entrahmung geschlossen werden kann, ist noch nicht bekannt; dagegen läſst sich ein Wasserzusatz zur Milch mit Sicherheit erkennen. Für die Erkennung einer Entrahmung wird vielleicht eine Unters. der Gröſse der Fettkügelchen von Wichtigkeit sein. Da der Rahm einen gröſseren Prozentgehalt an Eiweiſskörpern besitzt, als die Milch, so wird vielleicht auch hieraus eine Entrahmung erkannt werden können. Eine Milch, die etwa 8% festes Nichtfett, weniger als 0,7% Asche und weniger als 0,5% Stickstoff enthält, würde der Vf. als gewässert bezeichnen. Die Bestimmungsmethoden für W., festes Nichtfett u. Milchzucker sind vom Vf. früher beschrieben worden. Die durch eine gesättigte Lsg. von Magnesiumsulfat niedergeschlagenen Eiweiſskörper berechnet der Vf. als Caseïn und den durch Tannin oder Phosphorwolframsäure im Filtrat von Caseïn hervorgebrachten Nd. als Albumin. Wenn anzunehmen ist, daſs Albumosen in der Milch zugegen sind, wird das Albumin durch Erhitzen des schwach angesäuerten Filtrates vom Caseïn bestimmt und die Albumosen im Filtrat hiervon durch Tannin. Als Gesamteiweiſs, Caseïn + Albumin, wird der Nd. angesehen, welchen Kupfersulfat in der neutralisierten Milch hervorruft. Zur Berechnung der Eiweiſskörper aus dem N wird dessen Gehalt in allen Eiweiſskörpern zu 15,7% angenommen. In der Aschenbestimmung kompensiert sich die aus dem Caseïn stammende Phosphorsäure mit der Citronensäure, welche als Citrat in der Milch enthalten ist. (Worlds Congress of Chemists Chicago [22/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 579—91.) BODLÄNDER.

L. L. van Slyke, *Die Bestimmung des Caseïns in der Kuhmilch.* Beim Fällen des Caseïns durch Essigsäure werden richtige Resultate erhalten, sowohl wenn man die Fällung bei 40° vornimmt, als bei gewöhnl. Temperatur unter Einleiten von CO_2. Die Fällung wird am besten durch Zufügung von 1,5 ccm 10%iger Essigsäure zu 10 ccm Milch bewirkt; ein Überschuſs bewirkt ebenso wie ein Mangel an Essigsäure, daſs Caseïn in das Filtrat geht. Milchsäure giebt nur wenig schlechtere Resultate als Essigsäure, H_2SO_4 schlechtere, HCl ganz ungenügende. Beim Erwärmen der Milch nach Zusatz von Essigsäure übt eine Abweichung um 2—3° von 40° oder eine mehr oder minder lange Digestion keinen wesentlichen Einfluſs. Die Bestimmung des Caseïns in saurer Milch ist immer etwas unsicher; jedenfalls muſs man weniger Essigsäure anwenden und diese tropfenweis zufügen, bis sich der Nd. gut zusammen ballt. Kann man frische Milch nicht sofort untersuchen, so genügt ein Zusatz von 1 Teil Sublimat auf 2000 Teile Milch, um dieselbe zu konservieren. Die Caseïnbestimmung fällt richtig aus und Albumin wird nicht mit gefällt. Im allgemeinen kann man annehmen, daſs, wenn das Filtrat klar ist, alles Caseïn gefällt ist. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 635—45. Geneva NY. Agric. Exp. St.) BODLÄNDER.

L. L. van Slyke, *Einige Punkte bezüglich der Zusammensetzung von Kuhmilch.* Die Verss. wurden an der Milch von 1500 Kühen aus dem Staate New-York und 20 000 Melkungen angestellt. Das Caseïn variierte von 1,93—3%, betrug im Mittel 2,48%, das Albumin variierte von 0,55—0,86%, betrug im Mittel 0,66%. Auf je 1 Pfd. Albumin kamen 2,6—4,9, im Mittel 3,76 Pfd. Caseïn. Der Milchgehalt war im Mittel 3,70% oder für je 1 Pfd. Caseïn + Albumin 1,07—1,33, im Mittel 1,20 Pfd. Fett. Normale Milch enthielt nie weniger als 1,35 Pfd. Fett auf 1 Pfd. Caseïn, nie mehr als 1,74 Pfd., im Mittel 1,5 Pfd. Enthält Milch weniger als 1,3 Pfd. Fett auf 1 Pfd. Caseïn, so kann man mit Sicherheit eine Entrahmung annehmen. Die gesetzliche Norm, dafs eine Milch mit 3% Fett, 12% Trockensubstanz enthalten mufs, ist für die Verhältnisse im Staate New-York zu hoch. (Worlds Congress of Chemists Chicago. [24/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 645—50.) BODLÄNDER.

Immanuel Munk, *Die quantitative Bestimmung der Eiweifs- und Extraktivstoffe in der Kuh- und Frauenmilch.* Auf Grund seiner Erfahrungen kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Aus den Eiweifsfällungen der Kuh- und Frauenmilch läfst sich am schnellsten und am schärfsten der Eiweifsgehalt durch Bestimmung des von diesen Ndd. eingeschlossenen N nach KJELDAHL ermitteln. Beim Oxydieren von Nd. nebst schwedischem Filter kann der N-Gehalt des Filters (0,5 mg N) berücksichtigt, oder er kann als minimal vernachlässigt werden. — 2. Sowohl bei der Alkoholfällung zur Bestimmung der gesamten Eiweifsstoffe, als bei der Methode von HOPPE-SEYLER zur gesonderten Ermittelung des Caseïn- und Albumingehaltes der Milch bleiben selbst bei sorgsamster Ausführung $^1/_{80}$, bez. $^1/_{17}$ bis $^1/_{15}$ der Eiweifsstoffe der Kuhmilch in Lsg. — 3. Nur die Fällung mittels Tannin in der Kälte nach SEBELIEN, sowie die vom Vf. modifizierte Fällung mittels (aufgeschlämmten) Kupferoxyhydrates in der Siedehitze schlägt sowohl in der Kuhmilch als in der Frauenmilch alle Eiweifsstoffe nieder. Dabei hat die Kupfermethode vor dem Tanninverfahren den Vorzug der sehr viel schnelleren Ausführbarkeit. — 4. An Extraktiv-N enthalten 100 Tle. frische Kuhmilch 22—34 mg, 100 Tle. Frauenmilch nur 14—26 mg. Dabei entfallen von dem Gesamt-N der Kuhmilch reichlich $^{15}/_{16}$ auf Eiweifs-N und nur knapp $^1/_{16}$ auf Extraktiv-N, von dem Gesamt-N der Frauenmilch $^{10}/_{11}$ auf Eiweifs-N u. $^1/_{11}$ auf Extraktiv-N. — 5. Aus dem nach KJELDAHL festgestellten Werte für den Gesamt-N der frischen Milch läfst sich mit für die meisten Fälle ausreichender Genauigkeit der Eiweifs-N berechnen, indem man den Gesamt-N der Kuhmilch mit 0,94, den der Frauenmilch mit 0,91 multipliziert. — 6. Die aus der Menschenmilch gefällten Eiweifsstoffe (Caseïn, Albumin, Globulin) enthalten, aschefrei berechnet, 15,76% N, daher durch Multiplikation des für den Eiweifs-N gefundenen Wertes mit 6,34 sich der Eiweifsgehalt ergiebt. Der entsprechende Faktor der Kuhmilch ist nach SEBELIEN 6,37. (VIRCHOW's Arch. **134**. 501—19. 2/12. 93.) SACHSSE.

Adolf Mayer, *Über die Methode der Bestimmung des Schmelzpunkts von Butter.* Beim Schmelzen von Butter, einer reinen Fettsäure (Caprylsäure) und eines Gemisches zweier Fettsäuren (2 Teile Ölsäure mit einem Teil Palmitinsäure) sind in engen Röhren (7 mm) die F. niedriger und die E. höher als in weiten Röhren (16 mm). Bei langsamer Erwärmung — 1° in 5 Minuten — werden niedrigere F. erhalten als bei schneller Erwärmung. Die Erstarrung vor jeder Bestimmung von F. mufs eine vollständige sein, wozu bei Butter eine Abkühlung von mindestens 10° unter E. gehört. (The Worlds Congress of Chemists. Chicago. [21/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 661—64. Wageningen.) BODLÄNDER.

Felice Garelli u. **Luigi Carcano**, *Die Anwendung der kryoskopischen Methode auf die Analyse der Butter.* Die Verss. zeigen, dafs thatsächlich die Erniedrigungskoeffizienten der echten Butter gröfser sind, als die der künstlichen Batter, und dafs sie bei Butterarten verschiedener Herkunft zwischen sehr engen Grenzen schwanken.

Die Werte der Molekulargewichte bei echten Butterarten lagen zwischen 696 bis 715. Die Zahlen für vollständig künstliche Butter übersteigen jene um 60—80 Einheiten. Es ist also möglich, eine reine von einer künstlichen Butter auf diese Weise zu unterscheiden, auch dann noch, wenn die künstliche Butter dies nur zum Teil ist, sobald nur der künstliche Zusatz ein beträchtlicher ist. Bei geringen Zusätzen von Margarine zur natürlichen Butter ist freilich auch diese Methode unsicher. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 77—88. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Edgar Reich, *Die Butterschmelzprobe.* Die Beobachtung des Verhaltens der Butter beim Schmelzen kann als Vorprüfung bei ihrer Unters. dienen. Reine u. frische Naturbutter schm. klar ab, zuweilen, zeitweise sogar häufiger, leicht trübe, selten aber stärker trübe, und in diesem Falle ist das Aussehen des warmen unfiltrierten Butterfettes — „die scheinbare Farbe" — zumeist dunkelgelb und vor allem der Geruch des ebenfalls noch warmen Fettes nach reiner, frischer Naturbutter nicht durch den bekannten Margarinegeruch beeinträchtigt. — Reine Naturbutter, die nicht frisch ist, schm. seltener klar ab, sondern meist mehr oder weniger trübe. Mitunter erscheint das Butterfett gänzlich undurchsichtig. — Margarine schmilzt vollkommen undurchsichtig ab, die scheinbare Farbe ist in dem geschmolzenen Zustande auffallend hellgelb, der Geruch ist der bekannte, der Margarine eigentümliche. — Mischbutter zeigt im grofsen und ganzen mittlere Eigenschaften, je nach dem Gehalt an Butter. Schmilzt also eine Butter klar oder leicht trübe ab, so sind drei Möglichkeiten zu berücksichtigen: ist die scheinbare Farbe normal oder besonders dunkelgelb und der Geruch der von reiner, frischer Butter, so kann der seltene Fall vorliegen, dafs die Butter wirklich rein ist. Ist die scheinbare Farbe normal und der Geruch derjenige nach alter, ranziger Butter, so kann immerhin reine Naturbutter vorliegen, aber älterer Provenienz; es kann aber auch eine Beimengung von Margarine vorhanden sein, da der ranzige Geruch den charakteristischen der Margarine event. verdecken würde. Ist die scheinbare Farbe lichtgelb und der Geruch verdächtig, so ist Mischbutter als sehr wahrscheinlich anzunehmen. — Schmilzt schliefslich eine Butter vollkommen undurchsichtig, so ist auf Margarine oder eine Mischung von Butter mit mehr als 50% Margarine zu schliefsen, je nach dem Geruch u. Farbe das eine oder das andere mehr wahrscheinlich machen. Entscheidend bleibt aber immer die chemische Analyse. Die Vorprüfung erleichtert die Beurteilung einer Butter, was Vf. an einer grofsen Anzahl Butteruntersuchungen darzuthun sucht. (Milch-Ztg. **22**. 787—89. 2/12. 93. Berlin.) PROSKAUER.

Neumann Wender, *Die Fehlerquellen beim Nachweis von Zucker im Harn.* Die Fehlerquellen unterscheidet Vf. nach folgenden vier Gruppen: 1. Fehler der Methoden selbst; 2. Fehler, bewirkt durch gleichzeitig im Harn vorhandene normale od. anormale Harnbestandteile; 3. Fehler, durch Arzneimittel bedingt; 4. Fehler durch zufällig in den Harn gelangte Verunreinigungen. Gegen Diabetes sind nach JAQUES MAYER folgende Arzneistoffe empfohlen worden: Antifebrin, Antipyrin, Belladonna, Bromkampher, Bromkalium, Chloral, Cocaïn, Diastase, Ergotin, Exalgin, hippursaurer Kalk, kohlensaures Lithium, salicylsaures Natrium, Pankreatin, Phenacetin, Phenol, Pilocarpin, Salol, Strychnin, Thallin, Thymol, Urannitrat; in neuerer Zeit kommen als Specifica noch hinzu Jambulextrakt, Benzosol, Heidelbeerextrakt u. a. m. Um etwaige Täuschungen durch die Ggw. von Arzneistoffen zu eliminieren, fordert Vf., dafs dem Chemiker vom Arzte über die etwa verabreichten Arzneien stets Mitteilung gemacht werde, und dafs ferner stets eine gute Durchschnittsprobe des in 12 oder 24 Stdn. ausgeschiedenen Harnes zur Unters. eingeliefert werde. — 1. Fehler der Methoden. Man verwende stets grofse Polarisationsapparate und arbeite mit völlig klaren, entfärbten Harnen. Die Reagenzien zum qualitativen Nachweis seien stets frisch bereitet. Auch die Phenylhydrazinprobe setzt nach FRANK ein frisches, nach E. FISCHER

bereitetes Präparat voraus. — 2. Fehler infolge der Ggw. anderer normal oder anormaler Harnbestandteile. Solche Körper sind: Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin, Oxalsäure, Hippursäure, Ätherschwefelsäure, Benzkatechin, Mucin, tierisches Gummi, Glykuronsäure und die linksdrehende Substanz von Ha... von anormalen sind es besonders: Albumin, Aceton, Acetessigsäure und Milchzucker. Harnstoff bewirkt nur beim polarimetrischen Nachweis eine Störung durch Verminderung der Rotation des Traubenzuckers; in sehr verd. Zuckerlsgg. stört der Harnstoff jede nicht im geringsten. Bei den Reduktionsproben können die Zers.-Prodd. des Harnstoffs, zumal NH_3, störend wirken, da sie Cu_2O gel. halten. Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Sarkin und Xanthin reduzieren alk. CuO-Lsg. Auch Methylenblau wird durch normale Harnbestandteile reduziert. Die selten vorkommende Glykuronsäure liefert mit Phenylhydrazin gelbe Nädelchen, die mit Phenylglykosazon verwechselt werden können. PENZOLDT's Probe mit Diazobenzolsulfosäure giebt mit Aceton und Acetessigsäure ähnliche Rkk., wie mit Dextrose. Glykuronsäure u. Milchzucker drehen nach rechts. (Forts. folgt.) (Pharm. Post **26**. 573—74; 585—86. Czernowitz.) HEFELMANN.

A. Josse, *Über den Einfluſs der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers.* Verss. Vfs., die nur unter Beobachtung der beim Fabriksbetrieb üblichen Vorschriften angestellt wurden, ergaben, daſs eine Temperaturdifferenz von 25° in einer normalen Zuckerlsg. von 16,2% von durchaus unwesentlichem Einfluſs ist. (Bull. Assoc. Chim. **11**. 260; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**. 215—16.) HEFELMANN.

Gottfried Liljenström, *Über eine neue Methode, Alkaloide aus Extrakten auszuscheiden.* E. DIETERICH hatte auf Grund eigener Versuche die Perforationsmethode von VAN LEDDEN-HULSEBOSCH (**98**. I. 664) sehr abfällig kritisiert. Verfasser konnte nur günstige Erfahrungen mit diesem Verfahren machen und sucht die ungünstigen Ergebnisse DIETERICH's dadurch zu erklären, daſs dieser die Vorschriften VAN LEDDEN-HULSEBOSCH's nicht eingehalten habe. DIETERICH hat statt 1 g nur 0,4 g Extrakt zur Bestimmung verwendet, das Extrakt nur mit W., nicht mit H_2SO_4-haltigem W. verrieben, das Auswaschen mit Ä. in saurer Lsg. durch Perforation ganz unterlassen und endlich zum Freimachen der Alkaloide statt eines groſsen Überschusses an NH_3 sehr verd. NaOH-Lsg. verwendet, wodurch die Alkaloide in weniger fein verteiltem Zustande ausgefällt werden. Nach der von ihm willkürlich abgeänderten Methode erhielt DIETERICH in einem Extr. Strychni spirituos. 14,0 bezw. 13,10% Alkaloide, während sein Ä.-Kalk-Verf. 15,47% ergab. Bei genauer Einhaltung der Vorschriften erhielt Vf. nach den Verff. von VAN LEDDEN-HULSEBOSCH, DIETERICH und ITALLIE ziemlich gut übereinstimmende Resultate. — Als empfehlenswert bezeichnet Vf. das Perforieren mit 5—10% Chlf. enthaltendem Ä. und eine event. Verdickung der Extrakte mit Na_2SO_4. Bei Anwendung von Chlf.-haltigem Ä. bilden die Alkaloide eine kolloidale M., bei Gebrauch von Ä. allein unter Beobachtung der Vorschriften VAN LEDDEN-HULSEBOSCH's werden rein weiſse kryst. Alkaloide bei Extr. Strychni spir. erhalten. Die Basis des Extraktionsraumes des App. ergiebt Vf. eine mehr konische, zugespitzte Form. Bei chlorophyllhaltigen Extrakten wird ein fast farbloses Perforat erlangt durch vorgängige Behandlung der Extraktlsgg. nach ITALLIE und Eindampfen oder durch vorgängige Fällung mit $Ba(OH)_2$ und Behandlung mit CO_2 und verd. H_2SO_4 nach BECKURTS. Bei Extr. Hyoscyami und Belladonnae geht der gröſste Teil der Alkaloide aus der sauren Lsg. über. DIETERICH erhielt bei diesen Extrakten nach der Perforationsmethode sehr gute Resultate. (Pharmaceutisk Tidskrift 1893. No. 22; Pharm. Ztg. **38**. 777.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Die Bestimmung des Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae.* Auf Grund zahlreicher Unterss. verschiedener Handelssorten von Radix Ipecacuanhae hat Vf. das von ihm früher angegebene Verf. zur Bestimmung des Emetingehaltes (**93**. I. 322) verbessert und giebt jetzt folgende zwei Modifikationen an, von denen jede

bestimmte Vorzüge besitzt und in kurzer Zeit gute Resultate liefert. Die zu untersuchende Droge muſs völlig trocken sein und wird im Exsikkator über H_2SO_4 oder CaO getrocknet, weil beim Trocknen von sehr feuchtem Ipecacuanhapulver bei 100° die Stärke verkleistern kann. Das Pulver braucht nicht höchstfein zu sein. — Verf. A. 12 g Ipecacuanhapulver werden im Trichter oder besser im Extraktionsrohre entfettet durch Ä., in ein tariertes 200 ccm-Medizinglas gespült, der Ä. auf 90 g ergänzt und 30 g Chlf. zugesetzt. Nach 5 Minuten giebt man 10 ccm 10%ig. NH_3 hinzu und schüttelt die Mischung während $^1/_2$ Stde. wiederholt kräftig um. Dann setzt man 10 ccm W. hinzu und schüttelt kräftig 2—3 Minuten lang. Von der klaren Lsg. werden 100 g abgegossen, Ä. und Chlf. abdestilliert, der Rückstand nach zweimaliger Behandlung mit kleinen Mengen Ä. (zur Entfernung der letzten Anteile des Chlf.) durch $^1/_4$-stünd. Erhitzen im sd. Wasserbad getrocknet, gewogen und titriert. — Verfahren B. 12 g Ipecacuanhapulver werden ohne vorherige Entfettung in einem trockenen 200 ccm-Glase mit 90 g Ä. und 30 g Chlf. wiederholt geschüttelt. Nach 5 Minuten giebt man 10 ccm NH_3, nach $^1/_2$ Stde. 10 ccm W. hinzu und gieſst dann 100 g der klaren Lsg. ab, welche man im Scheidetrichter dreimal mit 1%ig. HCl (25, 15 u. 10 ccm) ausschüttelt. Die saure, wss. Alkaloidlsg. macht man im Scheidetrichter mit überschüssigem NH_3 alkal. und schüttelt sie zweimal mit je 50 g einer Mischung von 3 Tln. Chlf. und 2 Tln. Ä. aus. Die Alkaloidlsg. wird durch ein kleines, mit Ä. benetztes Filter gegossen, aus einem tarierten Kölbchen abdestilliert, der Rückstand getrocknet, gewogen und titriert. — Verf. A. dauert infolge der Entfettung etwas länger als B, ergiebt aber stets einige Milligramme mehr Alkaloid. Um die letzten Anteile des Chlf. aus dem Alkaloidrückstande zu vertreiben, ist es am besten, das Chlf.-haltige Alkaloid in 5 ccm absol. A. zu lösen, das Lösungsmittel im sd. Wasserbade zu verdunsten, nun erst den Rückstand zweimal mit je 5 ccm Ä. zu behandeln und die Ätherdämpfe durch einen Luftstrom auf dem sd. Wasserbade zu vertreiben.

Arthur Meyer und Th. Wimmel beurteilten das Verf. Vfs., soweit es die Abscheidung des Emetins aus der Wurzel angeht, sehr günstig; Wimmel bemerkt jedoch, daſs ihm die titrimetrische Bestimmung des Emetins wegen der Unsicherheit der Endreaktion nicht gelungen sei nach dem Verf. Vfs., u. er deshalb die Titration nach A. Meyer mit Mayer'scher Kaliumquecksilberjodidlsg. vorziehe. A. Meyer's Verf. der Extraktion des Emetins und Titration desselben ist im wesentlichen das schon vor 20 Jahren angegebene Verf. von Dragendorff und Zinoffsky. 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumquecksilberjodidlsg. (1,3546 $HgCl_2$, 4,98 g KJ zu 1000 ccm mit W. gel.) entspricht nach:

A. Meyer	0,001 535 g Emetin
Th. Wimmel	0,001 613 g „
Zinoffsky	0,001 890 g „
Keller	0,001 984 g „

Die Differenzen beruhen entweder darauf, daſs je nach der Konzentration der Emetinlsg. der Wert des Titerreagens wechselt, oder darauf, daſs verschieden reine Emetine zur Urprüfung verwendet wurden. Die Endreaktion mit Mayer'schem Reagens ist noch schwieriger und unsicherer, u. zudem werden durch dieses Reagens nicht nur Alkaloide, sondern auch andere Stoffe gefällt, Farbstoffe etc. Die Titration mit N.-Säure, die Beckurts zuerst einführte, verdient daher nach Vfs. Verss. entschieden den Vorzug. Endlich setzt A. Meyer's Verf. eine 2—3-tägige Maceration voraus, so daſs das ohnehin umständliche Verf. für die Praxis als wenig geeignet erscheint. (Forts. folgt.) (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 473—77. Zürich.) Hefelm.

C. C. Keller, *Die Bestimmung des Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae.* (Schluſs vom vor. Ref.) Nach Kunz entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl 0,0254 g Emetin,

womit die Verss. Vfs. übereinstimmen. Die KUNZ'sche Formel: $C_{30}H_{40}N_2O_5$ weicht nur wenig von der von LEFORT u. WURTZ berechneten: $C_{28}H_{40}N_2O_5$ ab u. erscheint Vf. als besser begründet, als die von CASPARI u. DOHME bevorzugte GLENARD'sche Formel: $C_{30}H_{44}N_2O_4$, nach welcher 1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl 0,0248 g Emetin entspricht. — Nach beiden Verff. der Emetinbestimmung Vfs. wurde fast reines Emetin erhalten, das sich mit geringem Verlust in das reine Hydrochlorid überführen liefs.

Bei der Unters. von 11 Ipecacuanhasorten nach dem Verfahren A. ergaben sich folgende Emetingehalte:

Nr.	1a.	1b.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Gewogen	3,00	3,04	2,79	2,06	2,12	1,93	2,73	2,91	2,95	2,84	2,05	1,61
Titriert	2,92	2,95	2,69	2,06	2,11	1,82	2,64	2,90	2,92	2,72	2,03	1,58.

Die Proben 8. und 11. waren Carthagena-Ipecacuanha, die übrigen Rio-Ipecacuanha; 5. enthielt viele holzige Teile und Stiele. Gute Rio-Ware enthält mithin 2,7—2,9% Emetin, bei geringeren Sorten kann dasselbe unter 2% sinken. Gröfsere Schwankungen weist der Emetingehalt der Carthagena-Ipecacuanha auf, vgl. 8. und 11. Die Forderung eines Mindestgehaltes an Emetin von 2,5% ist somit berechtigt und wäre sogar besser auf 2,6% zu erhöhen.

Zum Schlusse beschäftigt sich Vf. mit der noch nicht endgültig erledigten Frage, ob der Holzkern wertlos sei oder noch erheblich Emetin enthalte. Nach CRIPPS u. ATTFIELD enthält der Holzkern etwa 73% Emetin, wenn der Emetingehalt der Rinde zu 100 angenommen wird. WIMMEL fand im Holzkern von Carthagena-Ipecacuanha nur 0,23% Emetin. Der Widerspruch in diesen Angaben verschiedener Autoren wurde leicht aufgeklärt. Im Handel benutzt man zum Trennen der Holz- und Rindenteile von Ipecacuanhawurzel kurzes Einweichen in W. und nachheriges Einschlagen in feuchte Tücher. Bei dieser Manipulation wandert ein Teil der Emetinverb. der Rinde in den Holzkern, so dafs letzterer reicher an Emetin erscheint, als er thatsächlich ist. Auch Vf. erhielt bei derartig präparierten Wurzeln ähnliche Emetinwerte wie CRIPPS und ATTFIELD, wurde jedoch das Einweichen unterlassen, und Rinde und Kern der gemahlenen Wurzel mit der Lupe scharf getrennt, so ergaben sich folgende Emetingehalte:

Rio-Ipecacuanharinde 2,908%	Carthagena-Ipecacuanharinde 2,921%
Rio-Ipecacuanhaholz 0,533%	Carthagena-Ipecacuanhaholz 0,650%

Der Emetingehalt des Holzes beträgt also in Wirklichkeit nur $^1/_6$—$^1/_5$ von dem der Rinde. — Verf. B. Vfs. eignet sich, wie später gezeigt werden soll, auch zur Wertbestimmung anderer alkaloidhaltiger Drogen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 485—89. [November 1893.] Zürich.) HEFELMANN.

Wilh. Vaubel, *Nachtrag zur Gehaltsbestimmung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren.* Auf Grund weiterer Verss., betr. die Br-Addition der Naphtol- u. Naphtylaminsulfosäuren (**93**. II. 738) gelangt Vf. zu folgender analytischer Gruppierung dieser Säuren:

1. Klasse. Addieren meist nur 1 At. Br und liefern deutliche Endreaktion:
A. α- und β-Naphtylaminsulfosäuren.

	NH_2	SO_3H	SO_3H
1. α-Naphtylaminsulfosäure	1	2	0
2. Naphtionsäure	1	4	0
3. DAHL's Disulfosäure II.	1	4	6
4. DAHL's Disulfosäure III.	1	4	7
5. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure	1	4	8
6. Amido-R-Säure	2	3	6
7. p-Monosulfosäure (2 Br)	2	5	0

	NH_2	NH_2	SO_3H
8. Naphtylenmonosulfosäure	1	6	4

B. α- und β-Naphtolsulfosäuren.

	OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H
1. NEVILE-WINTHER'sche Säure	1	4	0	0
2. α-Naphtoldisulfosäure	1	4	8	0
3. SCHÄFFER'sche Säure	2	6	0	0
4. F-Säure	2	7	0	0
5. R-Säure	2	3	6	0
6. β-Naphtoltrisulfosäure	2	3	6	8

2. Klasse. Addieren mehrere Atome Br und liefern keine scharfe Einw.;

A. α- und β-Naphtylaminsulfosäuren.

	OH	SO_3H	SO_3H
1. α-Naphtylamindisulfosäure (3 Br)	1	7	0
2. α-Naphtylaminmonosulfosäure S (2 Br)	1	8	0
3. α-Naphtylamin-β-disulfosäure (2 Br)	1	2	7
4. α-Naphtylamindisulfosäure Kalle (2 Br)	1	2	7
5. BRÖNNER'sche Säure	2	6	0
6. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure I (3 Br)	2	7	7

B. Naphtolsulfosäure.

	OH	SO_3H	SO_3H
α-Naphtolmonosulfosäure S	1	7	0

3. Klasse. Hierzu gehören die 2,8- u. 2,6,8-Derivate. Diese nehmen entgegen den früheren Angaben Vf.s (l. c.) dennoch Br auf, jedoch nicht wie die übrigen Klassen bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei 65—75°, u. zwar 1 At. Br. Im gereinigten Zustande lassen sich diese Säuren für sich allein leicht durch h. Bromieren bestimmen; liegen Gemische mit 2,6 — oder 2,3,6- — Derivaten vor, so bestimmt man den Gesamtgehalt an Sulfosäuren durch h. Bromieren und den Gehalt an R-Säuren oder SCHÄFFER'scher Säure durch Kombinieren mit Diazoverbb. — Abspaltung von Sulfogruppen findet beim Bromieren nicht statt. Br nimmt vermutlich die Stelle der Azogruppe (beim Kombinieren dieser Säuren mit Diazoverbb.) ein. (Chem.-Ztg. **17**. 1897—98.) HEFELMANN.

Beschlüsse *des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker, betreffend die Untersuchung und Beurteilung der Medizinal-Süfsweine.* A. Definition und Allgemeines. Medizinalweine sind solche Weine, welche insbesondere als Arznei- und Stärkungsmittel für Kranke, Genesende und Kinder Verwendung finden. Als Medizinalweine dienen a. gehaltreiche Naturweine (Bordeaux-, Veltliner-, bessere Landweine u. a. m.); b. gewisse Sorten von Süfsweinen (Malaga, Marsala, Tokayer, Oporto, Madeira, Sherry etc.); c. Schaumweine. — Die Beschlüsse betreffen nur die zweite Kategorie, die Süfsweine. — Die Medizinal-Süfsweine sollen aus reinem Traubensafte — entweder durch Einengen eines Teiles desselben oder durch Vergärenlassen mit überreifen Traubenbeeren gleichen Ursprungs oder auch ohne solche Verff. hergestellt sein, wobei ein Versetzen des Weines mit reinem Sprit bis zu einem gewissen Grade nicht zu beanstanden ist. Süfsweine, welche mittels gewöhnlicher Trockenbeeren (Korinthen oder Rosinen) oder durch bloſse Zuckerung und Alkoholisierung von Wein erzeugt werden, dürfen weder als Weine bestimmter Art (Tokayer, Ruster etc.), noch als Medizinalweine überhaupt bezeichnet werden. Diese Produkte müssen im Groſshandel auf den Fakturen als Kunstwein deklariert werden; dagegen ist im Kleinhandel deren Bezeichnung als Likörweine, Dessertweine oder Süfsweine zulässig. B. Untersuchung. 1. Vorzunehmende Bestimmungen. a. Unerläſsliche: D., A., Extrakt, Zucker, Asche, Acidität, Essigsäure, K_2SO_4, P_2O_5, SO_2 u.

Polarisation vor und nach der Inversion. — b. Fakultative: Rohrzucker, Glycerin, Polarisation nach der Vergärung und Bestimmung einzelner weiterer Aschenbestandteile. — 2. Bestimmungsmethoden. a. Extrakt. Indirekt, unter Benutzung der Tabelle von SCHULTZE-OSTERMANN; event. Kontrolle durch direkte Bestimmung mit 5—10 ccm Wein. — b. Zucker. Nach ALLIHN. — c. Asche. Aus 50 ccm Wein. Auslaugen der Kohle mit W. Besonderes Veraschen von Kohle und in W. l. Salzen. — d. SO_2. Nach RIPPER, KLEIBER oder HAAS. Vorprüfung: Destillation des mit H_3PO_4 angesäuerten Weines in neutrale $AgNO_3$-Lsg. — e. Invertierung. ½-stünd. Erwärmen von 50 ccm Wein mit gleichviel W. u. 3—4 Tropfen konz. HCl auf höchstens 60°. — f. Vergärung. Der zehnfach verd. Wein wird mit geprüfter wirksamer, stärkefreier Hefe bei 22—28° unter häufigem Umschütteln vollständig vergoren. — g. P_2O_5. Mit Uran; in Zweifelsfällen nach der Mo- oder Citratmethode. — 3. Art der Berechnung: Gramm pro 100 ccm, A. aufserdem in Volumprozenten. C. Anforderungen. 1. Herstellungsweise. Vgl. A. — 2. Aussehen, Geruch u. Geschmack. Der Medizinalwein entspreche seiner Bezeichnung betr. Geschmack und Geruch, sei klar und hefefrei u. frei von Krankheit u. Verderbnis. 3. Grenzzahlen für den Gehalt an einzelnen Bestandteilen. a. Alkohol. Nicht unter 13 u. nicht über 20 Volumprozent. — b. Extrakt. Das zuckerfreie Extrakt soll bei Tokayer und anderen sogen. Ausbruchweinen nicht unter 4 g, bei braunem Malaga nicht unter 3 g, bei gelbem Malaga, Marsala und allen anderen Medizinalsüfsweinen nicht unter 2 g pro 100 ccm Wein betragen. — c. Asche. Wenigstens 0,2 g pro 100 ccm. — d. Essigsäure. Weniger als 0,2 g in 100 ccm. — e. K_2SO_4. Weniger als 0,2 g in 100 ccm. — f. SO_2. Unter 0,002 g in 100 ccm. — g. Rohrzucker und die unvergärbaren Anteile des Stärkezuckers seien nicht nachweisbar. Nach der Inversion ist höchstens ein Mehrgehalt von 1% an reduzierender Substanz zulässig. Nach dem Vergären sei der Wein optisch inaktiv. — h. P_2O_5. Im allgemeinen nicht unter 0,02 g in 100 ccm, bei Weinen österreichisch-ungarischer Herkunft (Tokayer etc.) nicht unter 0,04 g in 100 ccm. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 477—81. [29/30.* 93.] St. Gallen.) HEFELMANN.

Norman Leonard, *Nachweis von Nitronaphtalin in Mineralölen.* α-Nitronaphtalin wird häufig zu Mineralölen gesetzt, um denselben die Fluoreszenz zu nehmen. Zum Nachweis des Zusatzes erwärmt man das Öl mit HCl und Zink, wobei der Fäkalgeruch des α-Naphtylamins auftritt. Die wss. Schicht wird abgezogen; sie giebt bei Neutralisation mit NH_3 und Zusatz von Eisenchlorid einen blauen Nd., der schnell in Purpur übergeht. Ein anderer Teil der wss. Schicht kann durch Ätznatron alkal. gemacht und dann mit Ä. extrahiert werden. Der Ä. wird verdunstet, der Rückstand mit A. aufgenommen und mit Natriumnitrit und Essigsäure versetzt; es entsteht eine gelbe Farbe, die auf Zusatz von HCl in karmoisinrot übergeht. (Chem. News **68**. 297. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

T. W. Richardson, *Bestimmung der Seide.* Zur Bestimmung der Seide neben Wolle und Baumwolle fällt man aus 25 g kryst. $NiSO_4$ durch NaOH-Lsg. NiO aus, wäscht den Nd. aus, spült ihn mit 125 ccm W. in eine 250 ccm-Flasche und füllt mit NH_3 (D. 0,880) bis zur Marke auf. Diese Lsg. l. Seide in der Kälte in 2 Min. auf, während Baumwolle und Wolle kaum angegriffen werden. Bei der Seidenbestimmung in Plüsch sd. man die Probe 10 Min. lang in der Fl. Baumwolle verlor dabei nur 0,8%. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 426—31; Apoth.-Ztg. **8**. 614.) HEFELMANN.

A. v. Steiger, *Nachweis von Urkundenfälschung mittels der Photographie* In. der bekannten Eigenschaft der lichtempfindlichen Schicht der photographischen Platte, die Natur anders wiederzugeben, als sie sich dem menschlichen Auge darstellt, liegt die Möglichkeit, durch das Photogramm sonst unsichtbare Einzelheiten eines Gegenstandes, z. B. eines Schriftzuges, sichtbar zu machen. Ein Dokument läfst sich nicht

nur bei auffallendem oder durchscheinendem Licht reproduzieren, sondern man kann auch die schwarze Farbe der Tinte, die stets eine Mischfarbe ist, zerlegen und in einer Reihe von Bildern je eine bestimmte Farbenkomponente vorwiegen und die anderen zurücktreten lassen. So gelingt es, zwei eingetrocknete Tinten von gleicher Nuance aber verschiedener Mischfarbe zu unterscheiden, ferner chemisch gebleichte Schriftzüge, die dem Auge nicht mehr sichtbar sind, zur Erscheinung zu bringen u. endlich von zwei sich kreuzenden Schriftzeichen ein Bild aufzunehmen, das untrüglich zeigt, welcher der beiden Schriftzüge oben oder unten liegt, oder welcher zuerst entstanden ist. — Zur Erzielung von Bildern, die die eine oder die andere Grundfarbe aus einer Mischfarbe erkennen lassen, muſs die Platte mittels eines optischen Sensibilisators so vorbereitet werden, daſs sie z. B. von zwei Grundfarben nur für die eine empfindlich ist, und mittels eines Lichtfilters, das beim Photographieren zwischen Objektiv und Platte eingeschaltet wird, muſs die Platte nur für eine andere bestimmte Grundfarbe unerreichbar gemacht werden. Zur Sensibilisierung für irgend eine Farbe muſs ein Farbstoff der entsprechenden Komplementären verwendet werden, zur Lichtfiltration oder Lichtdämpfung farbiges Glas, das vorher spektroskopisch auf seinen Wirkungswert geprüft worden ist. — Mit Hilfe des H. W. VOGEL'schen Verfs. des Photographierens in Farben gelang es Vf. bei einem Dokument mit über einander liegender Schrift, bei der sich die Schriftzüge an einer Stelle kreuzten, die ältere Schrift zu eruieren. Die kritische Kreuzungsstelle wurde mikrophotographiert, ein gröſserer Teil der Schrift dagegen mittels eines Skioptikons direkt im gleichen Vergröſserungsmaſsstabe der Mikrophotographie vergröſsert und die Mikrophotographie an der entsprechenden Stelle aufgeklebt. Das Mikrophotogramm war bei auffallendem Licht mit einer farbenempfindlichen Platte aufgenommen worden. An der kritischen Stelle war deutlich zu sehen, daſs ein h über einem t lag etc. — In einem zweiten Falle, Korrektur mit anderer Tinte, waren beide Tinten im Mikrophotogramm deutlich zu unterscheiden. — Bei einem dritten Dokument war eine Ziffer durch chemische Bleiche mit Eau de Javelle und leichtes Übergehen mit dem Radiermesser entfernt worden. Auf der Photographie trat sie wieder deutlich hervor, und das Bleichmittel hinterlieſs auf dem Papier, für das Auge völlig unsichtbar, von der Tinte herrührende gelbliche Eisenreste. Um das optische Verhalten einer eingetrockneten Tinte zu ermitteln, ist man meist auf den Weg der Empirie angewiesen, was mit groſsen Mühen verknüpft ist. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 489—91. [30/10. 93. St. Gallen. Ver. schweiz. anal. Chem.*].) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Peter Lochtin, *Über Flammenschutzmittel.* Es sind in der technischen Litteratur Substanzen von ganz verschiedenem chemischen Charakter als Flammenschutzmittel empfohlen worden, jedoch sind noch keine systematischen Unterss. darüber bekannt, welche Substanzen am besten wirken, oder welche minimalen Dosen derselben genügen, um den Holzstoff unverbrennlich zu machen. Vf. untersuchte in dieser Hinsicht ca. 50 Substanzen, und zwar vorwiegend solche, für deren Anwendung in der Praxis teure Preise, Giftigkeit, stark alkal. oder saure Reaktion etc. nicht im Wege stehen.

Zur Unters. wurden Filtrierpapierstreifen (50 cm lang, 5 cm breit) mit Lsgg. von 20, 15, 10, 5, 2,5, 2, 1 und 0,5% (auf wasserfreie Verb. berechnet) getränkt u. gleichmäſsig aufgehängt, getrocknet; das untere Streifenende wurde dann abgeschnitten (Ansammlung von gröſseren Mengen Salz), der Streifen horizontal gehalten und an seinem oberen der Länge nach zusammengebogenen Teile mit der Kerze angezündet (Biegungsrand nach unten).

Es wurde beobachtet, ob die Streifen vollständig oder nur teilweise verbrannten, ob sie verglimmten, oder ob sich Flamme zeigte.

Aus den einzelnen vom Vf. mitgeteilten Resultaten ergaben sich in bezug auf die Fähigkeit, den Holzstoff unentflammter zu machen, folgende drei Gruppen:

1. Substanzen, die das Verbrennen (Verglimmen) befördern: Schwefelsaures Natrium, schwefligsaures Natrium, unterschwefligsaures Natrium, kieselsaures Natrium, kohlensaures Natrium, zinnsaures Natrium, wolframsaures Natrium, Chlornatrium, schwefelsaures Kalium, phosphorsaures Kalium, Chlorkalium, kohlensaures Zink, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, schwefelsaures Calcium, Eisenvitriol, Magnesiumhydrat.

2. Indifferente Substanzen oder solche, die, nur in grofsen Quantitäten angewendet, den Holzstoff unentflammbar machen: Schwefelsaures Magnesium, borsaure Thonerde, borsaures Zink, phosphorsaures Calcium, phosphorsaures Magnesium, phosphorsaure Thonerde, phosphorsaures Zink, essigsaures Natrium, essigsaures Kalium, Kieselsäure, phosphorsaures Natrium, Thonerdehydrat aus der sauren Lsg. niedergeschlagen, Wolframsäure, wolframsaures Ammonium, Pottasche.

3. Antipyrene oder Substanzen, die den Holzstoff spezifisch unentflammbar machen. [Die dem Namen angefügte erste Zahl bedeutet die minimale Stärke der Lsg. in Prozenten, und die zweite Zahl die minimale relative Gewichtsmenge der betreffenden Substanz (Holzstoff = 100), welche den Holzstoff unentflammbar machen]:

Schwefelsaures Ammonium 1,5; 4,5; phosphorsaures Ammonium 1,5; 4,5; Chlorammonium 1,5; 4,2; Chlorcalcium 1,5; 4,5; Chlormagnesium 1,5; 4,5; Chlorzink 1,5; 4,0; Zinkvitriol 1,5; 4,5; Zinnsalz 2,5; —; Alaun 2,0; —; Borax 1,5; 8,5; Borsäure 2,5; 10,0; Thonerdehydrat aus dem Natriumaluminat niedergeschlagen 1,5; 3,8.

Als beste Flammenschutzmittel erscheinen unter diesen obige drei Ammoniumsalze und Thonerdehydrat, welch letzteres bei dem Regen und der Nässe ausgesetzten Gegenständen anzuwenden ist. In den übrigen Fällen sind die Ammoniumsalze dem Thonerdehydrat vorzuziehen, da sie auch die aus dem Inneren der Holzstücke entstehende Flamme paralysieren können. Bei mit Ölfarbe angestrichenen Gegenständen erscheint Salmiak am wirksamsten.

Die Wirkung der Ammoniumsalze erklärt sich aus ihrer Flüchtigkeit (resp. Zersetzlichkeit) in der Wärme und dadurch Bildung eines unbrennbaren Gases (Dampfgemisch) mit den aus dem Holzstoff sich entwickelnden brennbaren Gasen. Ähnlich wirken auch $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, welche beim Erhitzen HCl abspalten.

Das Thonerdehydrat wirkt nur auf mechanische Weise als schlechter Wärmeleiter, indem es die Entstehung und die vorwärtsschreitende Bewegung der Flamme verhindert.

Dafs obige in der ersten Gruppe erwähnten Substanzen das Verbrennen (Verglimmen) befördern, beruht hauptsächlich auf einer mechanischen Wirkung, indem sie unter Bildung einer porösen Kruste auf der Oberfläche den Wärmeverlust verhindern. Einige Substanzen können auch gleichzeitig chemisch und mechanisch wirken.

Hinsichtlich der praktischen Anwendung der Flammenschutzmittel sind die hölzernen Dächer (von innen), Fufsböden, Wände etc. zuerst mit z. B. Ammoniaksalzen anzustreichen und dann erst zu färben, resp. zu tapezieren; auch der Kleister für die Tapeten ist mit Ammoniaksalzen zu versetzen. Die Maximalgrenze beträgt ca. 5 Gewichtsteile Schutzmittel auf 100 Holzstoff, und erreicht man dieses bei Geweben, Theaterdekorationen etc. mit 10—15%ig. Lsgg., bei dünnen Brettern, Pappen etc. mit 20—30%ig. Lsgg., bei Balken, dicken Brettern etc. mit stärkeren Lsgg. oder besser durch 2—3-maliges Anstreichen mit 25—30%ig. Lsgg.

Beim Glätten der Gewebe wird das Glätteisen am besten nur in sd. W. erwärmt, und hier ist auch Thonerdehydrat sehr zweckmäfsig. Als Zusatz zu dem W. beim

Feuerlöschen empfehlen sich besonders Chlorcalcium, Chlormagnesium und Manganchlorür, welche als Abfallstoffe der Industrie sehr billig und auch ll. in W. sind. (Dingl. Pol. J. **74**. Bd. **290**. 230—35. 8/12. [Aug.] 93. Alexandrow. Gouv. Wladimir. Rufsland.) Wachter.

R. Jones, *Über Verbrennungswärme und Wasserverdampfung.* Der Vf. bespricht den Wert den Feuchtigkeits-, Aschen- und Brennwertbestimmung der Kohlen für den rationellen Fabrikbetrieb haben. In drei Dampfkesseln — deren Konstruktion nicht angegeben wird — wurden durch 1 Kilo Kohle 6,7, 6,7 und 6,6 Kilo W. verdampft, während die theoretische Menge 11,4 Kilo beträgt; die Ausbeute beträgt also 60%. (Z. angew. Ch. 1893. 734—38. Hamburger Bezirksverein [25/10.* 93.].) Bodländer.

F. Förster, *Zur weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases.* Kalkalkaligläser verschiedener Zus. wurden 6 Stunden bei 100° mit mehreren Säuren von wechselnder Konzentration behandelt, und ihr Gewichtsverlust wurde bestimmt. Durch die Säuren werden die Gläser weniger angegriffen als durch W. Die verschiedenen Säuren, HCl, HNO_3, H_2SO_4, Essigsäure wirken gleich auf das Glas, und zwischen $^1/_{1000}$ bis 10-fach normalen Säuren zeigte sich kein Unterschied. Nur sehr erheblich stärkere Lsgg. greifen die Gläser weniger an als die verdünnteren. Es geht hieraus hervor, dafs das W. den Angriff bewirkt, die darin gelöste Säure den Angriff vermindert. Das W. l. Alkali aus dem Glase, und wenn dieses nicht neutralisiert wird, löst es Kieselsäure. Die Geschwindigkeit der Neutralisation wird nur bei gröfseren Konzentrationen durch den Grad derselben beeinflufst. Die Natur der Säuren ist gleichgültig, und dies trat noch mehr hervor, als Röhrenstücke zwischen 160—190° mit verschiedenen Säurelsgg. behandelt wurden. Hier zeigt sich stärkerer Einfluſs der Konzentration, und von verschiedenen Säuren wirken äquivalente Lsgg. gleich stark. Während der Gewichtsverlust bei Einw. von Säuren infolge der geringeren Auflösung von Kieselsäure kleiner ist als bei Einw. von W., ist die Auslaugung des Alkalis eine stärkere. Die Gläser, welche bei gleicher molekularer Zus. den geringsten Kieselsäuregehalt besitzen, werden von Säuren am stärksten angegriffen, weil die in ihnen enthaltenen Silikate durch Säuren zersetzt werden. Bezüglich der *Verwitterung der Gläser* an der Luft wurde festgestellt, dafs die CO_2 auf Glas eine unmittelbare zersetzende Einw. nicht ausübt; nur der Wasserdampf greift das Glas an und setzt Alkali aus demselben in Freiheit, welches durch die CO_2 der Luft in Carbonat verwandelt wird. Man kann also aus der Angreifbarkeit eines Glases durch W. seine Verwitterungsfähigkeit bestimmen. Bei dem Angriffe des atmosphärischen Wasserdampfes auf das Glas findet nicht eine eigentliche Lsg., sondern unter Hydratisation eine Quellung des Glases statt. Aus vergleichenden Prüfungen des *Verhaltens einiger guten Glassorten gegen Wasser, Säuren und Basen* ergab sich, dafs kein Glas in jeder Hinsicht den anderen überlegen sei, dafs aber ein Glas mit 6,2% K_2O, 6,4% Na_2O, 10,0% CaO, 0,2% Mn, 0,4% $(AlFe)_2O_3$, 76,8% SiO_2 das beste ist. Dieses Glas ist dem von Stas angegebenen sehr ähnlich zusammengesetzt, und Geräte aus diesem Glase kommen seit einiger Zeit in den Handel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2915—22. 11/12. 93. Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) Bodl.

C. A. Hering, *Der Pyritic Smelting-Prozefs.* In den letzten Jahren ist in Nordamerika zur Verarbeitung rebellischer, d. h. nach den gewöhnlichen Verff. nicht zu behandelnder Erze, wie Goldquarz u. dergl., ein neuer Prozefs, der sogen. Pyritic Smelting-Prozefs, aufgekommen. Nach den Berichten amerikanischer Fachleute soll derselbe darin bestehen, die Erze mit Schwefelkies als Brennstoff auf einen Rohstein zu schmelzen. Vf. glaubt nach seinen Erfahrungen nicht, dafs die durch Verbrennung des Schwefelkieses erzeugte Wärme im stande ist, den Schmelzprozefs zu unterhalten, und überhaupt keine nennenswerte Ersparnis an Brennmaterial bedingen kann. Er

nimmt daher an, dafs der Prozefs in Wirklichkeit unter Zuführung von Brennstoff ausgeführt wird. (Chem.-Ztg. **17**. 1788—89. 6/12. 93.) MUHLERT.

Dürre, *Zum Pyritic Smelting-Prozefs in Nordamerika* (vgl. vorst. Ref.). Vf., der über genannten Prozefs in der Aachener chemischen Gesellschaft berichtet hatte, glaubt, ohne allen Voraussetzungen der amerikanischen Berichte zuzustimmen, dafs unter Umständen die Verbrennungswärme von Schwefel und Eisen genügen kann, um Schmelzungen von Stein und eisenreichen Schlacken zu unterhalten. (Chem.-Ztg. **17**. 1825. 13/12. 93.) MUHLERT.

Knörtzer, *Entsilberung des Werkbleies durch Zinkaluminiumlegierung. Prozefs nach Rössler-Edelmann.* Die Entsilberung des Bleies durch Zink hat verschiedene Übelstände. Beim Zusammenschmelzen des Bleies mit dem Zink bildet sich eine Kruste, welche nicht aus reiner Zinksilberlegierung besteht, sondern grofse Quantitäten von Oxyden enthält, welche die weitere Verarbeitung der Kruste erschweren. Dieselbe ist nicht schmelzbar und läfst sich auch nicht mahlen. Durch die Oxydbildung ist auch der Zinkverbrauch ein unnötig grofser, dementsprechend die Verluste an Zink grofs, und endlich wird die Entsilberung nicht in einer Operation zu Ende geführt, sondern ist erst nach dem vierten Abschöpfen vollendet. Alle diese Unzuträglichkeiten werden gehoben, wenn man statt des reinen Zinks eine Legierung desselben mit 0,5% Aluminium zum Blei zusetzt. In diesem Falle findet so gut wie gar keine Oxydbildung statt, und die Entsilberung ist in einer Operation vollendet. Etwa im Blei vorhandenes Kupfer wird durch vorhergehendes Schmelzen mit wenig Zink entfernt. Für einen Gehalt von 0,1, 0,2, 0,4, 0,7% Ag. werden 1, 12, 14, 17 Zinkaluminiumlegierung bei Temperaturen von 450°, 480°, 510°, 550° angewendet. Die erhaltene Silberlegierung läfst sich schmelzen, mahlen u. gut elektrolysieren und das Zink aus derselben sich rein zurückgewinnen. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1033—37. 20/12. 93.) FROMM.

Richard Oehmichen, *Über Edelmetallverluste während des Abtreibens in verschieden hohen Temperaturen.* Als dasselbe Muster bei Temperaturen von 900 und 620° unter sonst gleichen Bedingungen abgetrieben wurde, fanden sich bei der höheren Temperatur in 100 g 330 mg Silber und 69 mg Gold, bei der niederen 361 mg Silber und 72 mg Gold. Bei einem zweiten Muster waren die entsprechenden Zahlen 402 mg Silber und 82 mg Gold, resp. 446 mg Silber und 90 mg Gold. Nur solche Befunde haben Anspruch auf Richtigkeit, die durch Abtreiben in den Temperaturgrenzen deGrlädttebildung gefunden wurden. (Z. angew. Ch. 1893. 723—24. 15/12. 1893.) BODL.

A. Fajans, *Über den sogenannten türkischen Honig.* Die Fabrikation des sog. türkischen Honigs bildet einen bedeutenden Industriezweig in Österreich. Der Honig ist weifs und, wenn frisch, trocken, hart u. spröde. An der Luft verwandelt er sich in eine weiche, schmierige Masse, langsamer, wenn er in Stanniolpapier verpackt ist. Er ist von angenehmem Geschmack, hinterläfst jedoch einen scharf brennenden bitteren Nachgeschmack, der auf einen Gehalt an Alaun zurückzuführen ist. Er besteht aus: 7,97% W., 56,78% Invertzucker, 31% Rohrzucker, 0,31% Asche u. 3,92% in 80%igem A. unl. Bestandteilen. Letztere enthalten 68% organ. gummiartiger Substanz, 27,8% Alaun und 4% Gips. Die Fabrikation besteht darin, dafs man guten Rohrzucker mit etwas W. zu einem dicken Brei anrührt, unter Zusatz von einer S. bei 60—80° teilweise invertiert und dann die S. abstumpft. Die Rk. bleibt schwach sauer. Dann wird der Brei mit einer Abkochung von Wurzeln der Saponaria off. durchgearbeitet. Hierdurch erhält das Prod. nach dem Abkühlen eine gewisse Konsistenz. Endlich setzt man noch etwas Naturhonig hinzu. (Chem.-Ztg **17**. 1826. 13/12. 93.) MUHLERT.

J. Scarisbrick, *Spiritusbestimmung nach Gewicht.* Die in England von der Steuerbehörde angewandten u. auch im Handel allgemein eingeführten Alkoholometer und Tabellen von SIKES berücksichtigen den Einfluſs der Temperatur auf das Volum nicht genügend und geben nur bei 60° F. genaue Resultate. Der Vf. schlägt ein anderes System von Tabellen vor, mit Hilfe welcher man aus den bei jeder beliebigen Temperatur ermittelten Aräometerangaben die Gewichtsmengen A. in einer Gallone oder die Volumprozente A. genau ablesen kann. Die Aräometer haben eine ähnliche Form, wie das von SIKES angegebene; die Skala ist in 15 ganze und 60 Viertelgrade geteilt. Jeder Grad entspricht einer Zunahme von D. um 0,001 über dasjenige D., welches das Aräometer anzeigt, wenn es bis zum obersten Teilstrich eintaucht. 14 Gewichte, die auf die Kugel des Aräometers gelegt oder an dasselbe gehängt werden können, entsprechen einer Zunahme von D. um je 0,015 über 0,790. Dasselbe Aräometer gestattet also, die D. von 0,790—1,000 mit einer Genauigkeit von $^1/_4$—$^1/_8$ der dritten Dezimale abzulesen. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 893—901. 30/11. 93. London. Sektion.) BODLÄNDER.

J. Stern, *Über Tresterweine und Beurteilung derselben, unter besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffgehaltes.* Petiotisierte Weine (Tresterweine, Nachweine, Piquetteweine) werden dargestellt, indem man Treber, Schalen, Rappen, Kerne wiederholt (bis zu fünfmal) mit Zuckerwasser vergären läſst und dürfen nur als „Tresterweine" verkauft werden. Sie haben einen geringeren Gehalt an Extrakt, Asche, Phosphorsäure und Stickstoff und öfters einen höheren Gehalt an Weinsäure und Pflanzensäure als Naturweine. Betreffs des Gerbstoffes sind die Ansichten noch widersprechend. Nach GIRARD ist der Gerbstoffgehalt der Tresterweine im allgemeinen infolge der Verdünnung geringer u. nach BARTH durchschnittlich höher, wie bei Naturweinen. Der Gerbstoffgehalt genügt allein noch nicht zu einer Schluſsfolgerung auf das Vorliegen von Tresterwein, sondern ist nur im Verein mit anderen Abnormitäten maſsgebend. Vf. giebt Tabellen über Analysen von petiotisierten Kunstweinen von HAAS, L. WEIGERT u. C. HOFFMANN, ferner von LUDWIG SCHOLZ (k. k. Versuchsstation Klosterneuburg), ferner eine Tabelle GIRARD's über Analysen von Trester- und Naturweinen.

Der Extraktgehalt schwankt nach GIRARD bei der ersten Gärung der Trester mit Zuckerwasser bei 9—10% A. zwischen 50—75% der entsprechenden Naturweine. Z. B. Wein von Burgund: in 100 ccm: a. im Most 2,41 g; b. im Tresterwein 1,74 g. — Gehalt an Extrakt im allgemeinen nicht unter 14 g pro Liter, selten über 18 g steigend.

An Mineralstoffen zeigten nach SCHOLZ in der Reihenfolge: guter Wein, I., II., III., IV. Aufguſs und Trester-Preſswein in Prozenten 0,223; 0,218; 0,162; 0,138; 0,100; 0,171. Ähnliche Verhältnisse fanden B. HAAS, L. WEIGERT und C. HOFFMANN, und ist somit die Ansicht BARTH's unrichtig, daſs Trester- und Hefenweine reicher an Asche (speziell leicht schmelzbare Bestandteile) sind, als Naturweine.

An Phosphorsäure wurden von SCHOLZ in Prozenten gefunden: 0,021 (guter Wein); 0,011 (I. Aufguſs); 0,004 (II. Aufguſs); 0,003 (III. Aufguſs); 0,002 (IV. Aufguſs); 0,009 (Trester-Preſswein).

An Stickstoff enthielten Naturweine (50 Sorten) in 100 ccm nie unter 0,014 g, Jungwein nie unter 0,035 g, während ein petiotisierter Wein erster Qualität 0,0045 g und weiter erhaltener zweiter Qualität nur 0,0025 g hiervon aufwies.

An Weinstein ist der Gehalt nach GIRARD immer geringer, als in entsprechenden Naturweinen, und beträgt 1,6 bis ca. 2 g pro Liter. Der im allgemeinen verhältnismäſsig hohe Gehalt an Weinsäure (0,21; 0,26; 0,32; 0,19%) ist entweder schon vorhanden oder wird zur Erhöhung des Extraktgehaltes zugesetzt.

Tannin (Gerbstoff) u. Farbstoff sind nach GIRARD in geringerer Menge, als im Naturwein vorhanden, jedoch schwankt der Gehalt je nach der Natur der Trester.

Nach anderen Unterss. betrug der Gerbstoffgehalt der Traubenweine 0—0,02%, während er bei Tresterweinen bis über 0,1% stieg, was sich daraus erklärt, dafs die Traubenweifsweine bald gekeltert werden, während die Tresterweine lange auf den Hülsen und Kämmen bleiben.

Rotweine besitzen mehr Gerbstoff als Weifsweine. Mit 0,05—0,10% Gerbstoff können Rotweine Beerweine (ohne Kämme mit Hülsen und Beeren vergoren) sein, und müssen dann mindestens einen Extraktgehalt von 1,1 g Extraktrest haben.

Rotweine mit weniger als 0,05% Gerbstoff sind des Verschnittes mit Weifsweinen verdächtig.

Rotweine mit mehr als 0,10% Gerbstoff haben in längerer Berührung mit Trestern und Kämmen gestanden und beanspruchen nach BARTH 1,2 g Extraktrest. Echte Rotweine haben nach BARTH 0,2% und mehr Gerbstoff, und mit 0,5% Säure nicht weniger als 2% Extrakt.

In südlichen Ländern haben Weine einen Gerbstoffgehalt von zuweilen über 0,4%. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 409—12. 10/12. 93. Berlin. Lab. d. Gerichtschemikers Dr. BEIN.) WACHTER.

G. Cuboni und **A. Pizzigoni**, *Fermente des Weines.* Es kann nicht zweifelhaft sein, dafs die gewöhnliche Weinhefe, die man früher als einheitliche Spezies angesehen und als Saccharomyces ellipsoideus bezeichnet hat, in Wirklichkeit aus verschiedenen Spezies u. Varietäten besteht, ohne dafs man bis jetzt die morphologischen Charaktere dieser verschiedenen Fermente kennt. Vff haben deshalb Weinhefen aus den verschiedensten Teilen Italiens untersucht und beschreiben ihre Beobachtungen, wobei sie namentlich auf die Form der Hautbildung bei den Kulturen als unterscheidendes Merkmal Gewicht legen. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 7—19. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Ant. Fonseca und **Tom. Chiaromonte**, *Der Zusatz von Säuren zum Most und Weine.* Zahlreiche Unterss. haben ergeben, dafs die apulischen Weine, wie die Weine anderer südlicher Länder zu geringe Acidität besitzen. Dieser Mangel ruft unangenehme Erscheinungen bei der Gärung des Mostes hervor und mufs deshalb durch Säurezusatz beseitigt werden. Hierzu eignen sich am besten Weinsäure u. Citronensäure, namentlich aber nach den Verss. der Vff. die Citronensäure, da diese gelöst bleibt und keinen Nd. in Form eines Citrats bildet und auch bei gleichem Zusatz eine höhere Acidität hat als die Weinsäure. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 20—44. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Ercole Silva, *Die Zusammensetzung des Muskatweines von Canelli.* Die Zus. schwankt bei den vom Vf. untersuchten 42 Proben dieser piemontesischen Weine zwischen folgenden Grenzen:

	Maximum	Mittel	Minimum
Extrakt in Grammen pro Liter	239,6	192,0	127,2
Asche	2,6	2,1	1,6
Totale Acidität pro Mille	5,67	4,57	3,75
Alkoholprozente in Volum	7,01	3,75	1,65
„ „ Gewicht	5,62	3,0	1,31
Glykose in Grammen pro Liter	208,3	161,1	112,3
Anfängliche Glykose	247,2	218,9	179,1
Verhältnis zwischen der gefundenen und anfänglichen Glykose	0,9	0,73	0,53

(Staz. sperim. agric. ital. **25**. 130—43. Juli-August 1893.) SACHSSE.

M. Spica u. C. Ferraro, *Neues Verfahren zur Konzentration des Mostes.* Das Verf., welches Vff. nebst den dazu dienenden Apparaten beschreiben, liefert ein ebenso gutes Prod., wie die bisher übliche Verdampfung im luftleeren Raume, ist aber bedeutend billiger. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 45—59. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Fr. Turié, *Analyse einiger natürlicher, salzreicher Weine.* Nach dem französischen Gesetz wird jeder Wein als mit Kochsalz verfälscht angesehen, der pro Liter mehr als 1 g NaCl enthält. Vf. zeigt nun, dafs Weine, die von Weinstöcken auf salzhaltigem Boden herrühren, normal hinreichend Salz enthalten können, um sie als durch Zusatz von Kochsalz verfälscht anzusehen. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 542—45. 15/12. 93.) SACHSSE.

E. Späth, *Untersuchung von „Medizinalweinen".* Drei gefälschte Süfsweine zeigten folgende Zus.:

	Alkohol	Extrakt	Säure	Polarisat. direkt	Polarisat. invertiert	Polarisat. n. Vergär.
Menescher	15,17	11,53	0,48	—1° 5′	—5° 12′	+0° 12′
Tokayer 2.. . . .	13,38	16,20	0,367	—0° 37′	+2° 30′	+2° 32′
Tokayer 3.. . . .	13,69	18,08	0,38	+37° 42′	+36° 38′	+22° 54′

	Zucker	SO_2	P_2O_5	Asche	$D^{17,5}$.
Menescher	8,86	0,0358	0,042	0,175	1,0232
Tokayer 2.	12,56	0,0264	0,057	0,258	1,0432
Tokayer 3.	7,50	0,0310	0,063	0,222	1,0481

(Forschungsberichte über Lebensm. **1**. 40. Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELM.

Ercole Silva, *Zusammensetzung des Weinessigs.* Bei der Beurteilung und zur Unterscheidung des natürlichen von dem künstlichen Weinessig legt Vf. namentlich Gewicht auf die Daten des Extraktes, der Asche und der Acidität der fixen Säuren. Weiter ist beachtenswert das Verhältnis der Essigsäure zum Extrakt u. des Glycerins zum virtuellen Alkohol. Unter diesem Ausdrucke versteht Vf. die Summe des A., der wirklich in dem Weinessig vorhanden, und des A., der sich aus der vorhandenen Essigsäure berechnen läfst, wenn 60 Tle. Essigsäure 46 Tln. A. entsprechen. Das erste Verhältnis darf nicht gröfser sein als 3, u. das zweite schwankt in dem natürlichen Weinessig zwischen 7—11 Teilen Glycerin auf 100 Teile A. in Gewichtsteilen. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 89—100. Juli-August 1893.) SACHSSE.

Wm. Marshall, *Eine neue Anordnung eines Farbbades für Laboratoriumsversuche.* Der Vf. giebt eine sehr undeutliche Beschreibung und keine Zeichnung des von ihm vorgeschlagenen Bades; als Heizflüssigkeit wendet er Chlorcalciumlsg. an. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 909—10. 30/11. 93. Manchester Sektion. 3/11. 93.) BODL.

Roman Zaloziecki, *Untersuchung einer Erdöl-Reinigungslauge (Abfalllauge).* Das mit der Versuchslauge raffinierte Destillat entstammte dem Rohöl von Potok, gemischt mit dem Rohöle von Turzepole im Verhältnisse 5 : 1 und wurde zuerst mit H_2SO_4 und darauf mit NaOH-Lsg. von 5% Bé. gereinigt. Die Abfalllauge bildet beim ruhigen Stehen durch einige Wochen drei Schichten: die oberste (ca. $^1/_2$ Vol. der M.) ist eine gelb gefärbte Erdölschicht, die unterste eine braungefärbte, Na_2SO_3 und Na_2SO_4 absetzende wss. Lauge und in der Mitte ein stark emulsioniertes zähes Gemisch von Öl und Lauge. Die unterste und oberste Schicht wurden entfernt und die Mittelschicht durch Dampf in ansehnliche Mengen Öl und wss. Lsg. geschieden. — Aus der alkal. wss. Lsg. wurden durch Säuren und Einleiten von Dampf saure Öle abgeschieden, die sich mit Laugen verseifen und in W. trübe aber völlig lösten.

Die Öle besitzen ein starkes Emulsionierungsvermögen und schäumen in wss. Lsg. stark. Sie zeigen D^{20}. 0,9850 und enthalten viel S. Durch Erhitzen mit W. unter Druck bei 160° wird das Öl partiell zers. u. scheidet ein in W. unl. Öl von D^{20}. 0,9241 aus. Die wss. opalisierende Schicht enthält viel H_2SO_4 und ergiebt beim Aussalzen viel unverändertes Öl. — Bei der weiteren Unters. wurden die verseifbaren Anteile durch Verseifen gereinigt und der unverseifbare Teil durch Ä. aufgenommen. Die verseifbaren Anteile stellen vermutlich nicht zerlegbare saure S-Verbb., Sulfosäuren, dar, während die unverseifbaren Zersetzungsprodukte aus der Spaltung von Äthersäure in H_2SO_4 und Alkohole hervorgehen, wobei unter dem andauernden starken Druck und unter Einw. der frei werdenden H_2SO_4 Kondensationen u. Polymerisationen stattfinden können.

Das unverseifbare, dickliche dunkle Öl beginnt bei 230° zu sd. und geht bis 360° noch nicht zur Hälfte über. Bei der Dest. wird H_2S frei, und im Destillate finden sich noch verseifbare Verbb., sogenannte Erdölsäuren vor. Durch Reinigung des Destillates mit alkal. Pb-Lsg. wird ein lichtgelbes Öl von D^{20}. 0,8547, das hauptsächlich zwischen 250 u. 360° sd. u. scharf riecht, erhalten. Es besteht aus KW-stoffen und Alkoholen. Durch Behandeln mit H_2SO_4 wurde eine Äthersäure erhalten, die in einen bei 250—255° sd. A. übergeführt wurde, wahrscheinlich ein *Dodekylalkohol*, $C_{12}H_{25}OH$. — Der von H_2SO_4 unangegriffene und entsäuerte Anteil, ein indifferentes, lichtgelbes Öl von D^{20}. 0,8444 ergab eine bei 265—270° sd. Fraktion von D^{20}. 0,829, einen KW-stoff der Reihe C_nH_{2n}. Auf Grund seiner Verss. mit Ligroinlauge möchte Vf. diesen KW-stoff als ein *Terpen* ansprechen, das durch Polymerisation oder Kondensation von Erdöl KW-stoffen bei der Druckbehandlung entstanden ist. — Die zweite, die verseifbaren Anteile des Destillates enthaltende Portion wurde in starke verd. wss. Emulsion mit Ä. heftig ausgeschüttelt. Nach der Klärung der zwei Schichten wurde die Ätherschicht verdunstet und hinterliefs einen in W. unl. Rückstand, der nur Spuren S enthält und unl. Ba-Salze liefert. Die Dest. ergab ein schwach gelbliches Öl, D^{20}. 0,9408, von Fettsäuregeruch und liefert weiche Seifen mit Alkalien, honigartige mit Erdalkalien. Mit A. und H_2SO_4 werden fruchtähnlich riechende Ä. erhalten. Diese Säuren sind wahrscheinlich identisch mit den vom Vf. (**92**. II. 303) Erdölsäuren, denen Vf. vorerst Carbonsäurecharakter abgesprochen hatte. Vielleicht liegen Polymethylencarbonsäuren vor. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Dingl Pol. J. **290**. 258—61. Lemberg. Vers.-Stat. f. d. Erdölindustrie.) Hefelm.

W. Ivison Macadam, *Methoden zur Darstellung von Gas aus Öl mit besonderer Beziehung auf den Peeblesprozefs.* Zur Darst. von Ölgas kann das amerikanische Petroleum nur schwer verwandt werden, weil es durch Hitze sich wenig zersetzt u. deshalb kein permanentes Gas giebt, sondern bei der Aufbewahrung durch Kondensation einen Teil seiner Leuchtkraft verliert. Am meisten Verwendung findet das bei der Dest. von Kerosenschiefern etc. gewonnene Öl, welches durch abwechselnde Dest. und Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalien in fünf Fraktionen zerlegt wird: Naphta, D. 0,750, Brennöl, D. 0,805—0,830, Zwischenprod., D. 0,840—0,870, Schmieröl, D. 0,870—0,890, und festes Paraffin. Hiervon wird für die Gasbereitung das Zwischenprod. verwandt, welches zum Brennen in gewöhnlichen Lampen zu dickflüssig, als Schmieröl zu dünnflüssig ist und durch Einw. strahlender Wärme zwar in ein leichteres, als Brennöl benutzbares Prod. verwandelt werden kann, aber so viel Olefine enthält, dafs deren Verbb. mit der zur Reinigung benutzten H_2SO_4 im Öl bleiben und grofse Nachteile beim Brennen in Lampen verursachen. Zur Umwandlung des Öles in Gas dienen die Methoden von Pintsch, Keith, Alexander und Paterson, Brooks und das in Peebles eingeführte Verfahren. Diese Methoden werden beschrieben, besonders eingehend aber die letzterwähnte; während bei den übrigen Methoden die höheren KW-stoffe durch einmalige Einwirkung von Hitze in

permanente Gase übergeführt werden, werden bei dem Peebles prozefs die Öle einer geringeren Wärme unterworfen, u. die aus dem Gase sich verdichtenden Fll. kehren wieder in dem Prozefs zurück und werden wiederholt zusammen mit frischem Öl mäfsig erhitzt. Ein besonderer Vorteil des Verf. beruht darin, dafs dabei als einziges Nebenprod. nur ein harter, wertvoller Koks übrig bleibt, während die übrigen Verfahren viel Teer und weiche Kohle, aber keinen Koks als Rückstand hinterlassen. Für sich verbrannt, liefert das Gas 59 Kerzen, wird es aber mit etwa der fünffachen Menge Kohlengas von 18 Kerzen vermischt, so hat das Gemisch 30,5 Kerzen. Hieraus ergiebt sich für das Ölgas in seinem Gemisch mit Leuchtgas eine Lichtstärke von 90,6 Kerzen. Die Vermehrung der Leuchtkraft entspringt aus der Heizwirkung der nicht leuchtenden Bestandteile des Kohlengases, welche die komplexen Verbb. des Ölgases mehr zersetzt, als wenn letzteres allein brennt. Eine Gallone Gasöl liefert 85—86 Kubikfufs Gas. (North of Ireland. Assoc. of Gas-Managers. August 1893; Chem. News **68**. 283—85. 296—97.) BODLÄNDER.

Ferd. Fischer, *Zur Brennstoffuntersuchung.* (Nachtrag zu **93**. II. 1012.) Für die meisten Zwecke kommt nur der als SO_2, resp. SO_3 gasförmig bei der Verbrennung der Kohle entweichende *Schwefel* in Betracht, nicht aber der als Sulfat in der Asche zurückbleibende Schwefel. Letzterer ist nur bei Unters. von Reduktionskohle, resp. Schmelzkoks zu berücksichtigen, wenn die verarbeiteten Stoffe mit der Asche in direkte Berührung kommen. Zur *Bestimmung des flüchtigen Schwefels* empfiehlt der Vf. den Apparat, Fig. 20, in welchem die Kohle in Sauerstoffstrome verbrannt, und

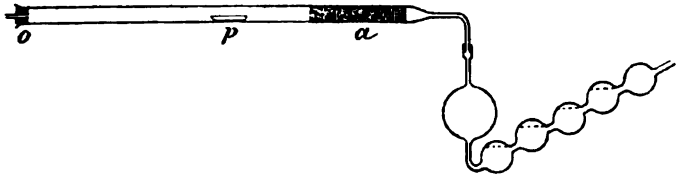


Fig. 20.

die SO_2 und SO_3 in Wasserstoffsuperoxydlsg. aufgefangen wird. Die Kohle wird in dem Schiffchen *p* gewogen und in das Verbrennungsrohr gebracht, bei *a* befindet sich eine Schicht Asbest oder Bimssteinstückchen, welche durch Flachbrenner auf Rotglut erhitzt wird, durch *o* wird Sauerstoff zugeleitet. Anstatt des hier angewandten Kugelrohrs kann man das Figur 21 verwenden, bei welchem die Spitze der ausgezogenen Röhre in das Wasserstoffsuperoxyd taucht. Wenn letzteres säurefrei angewandt wurde, kann man die Menge der aus dem flüchtigen Schwefel der Kohle entstandenen H_2SO_4 acidimetrisch bestimmen. — Bei der *Berechnung von Gasanalysen, Gasausbeuten etc.* führt man zweckmäfsig die Zahl 22,3 ein, welche das Vol. eines Mol.-Gew. in Grammen oder Kilogrammen eines Gases in Litern oder Kubikzentimetern ausdrückt. So drückt die Gleichung $C + O_2 = CO_2$ aus, dafs 12 kg Kohlenstoff mit 1 cbm Sauerstoff 1 cbm CO_2 liefert. Beim Verbrennen in atmosphärischer Luft mufs die Summe von CO_2 und Sauerstoff 21% betragen, wenn kein Wasserstoff verbrannt ist; es ver-

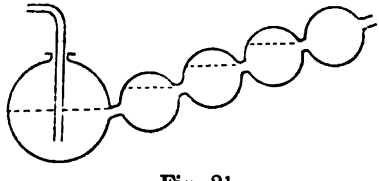


Fig. 21.

brauchen 4 kg Wasserstoff 22,3 cbm Sauerstoff nach der Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Dies ist zu berücksichtigen, wenn man die Resultate von Gasanalysen kontrolliert; Analysen, die mit den aus der Zus. der Kohlen sich ergebenden Resultaten nicht übereinstimmen, sind zu verwerfen. Die von OSTWALD vorgeschlagene Einheit, K = 100 cal., möchte der Vf. auch für die Technik empfehlen, aber dafür das Zeichen *We* wählen, und für cal. das Zeichen we, so dafs 1 We = 100 we ist. In der Technik wird nicht die Verbrennungswärme von Diamant, sondern von amorpher Kohle zu Grunde gelegt; also $C + O_2$ nicht 943, sondern 970 We. Das von NIEHLS eingeführte *Quecksilberthermometer für hohe Temperaturen* aus Borosilikatglas darf nach den Angaben von NIEHLS nicht über 520° erwärmt werden, da sonst das Glas erweicht; die trotzdem bis 560° ausgeführte Teilung der Skala hat demnach keinen Zweck. (Z. angew. Ch. 1893. 677—79. 15/11.) BODLÄNDER.

P. Gerald Sanford, *Die Gelatinsprengstoffe.* Es werden drei Gelatinsprengstoffe angewandt: Sprenggelatine, Gelatindynamit und Gelignit. Dieselben haben folgende Zusammensetzung:

	Nitroglycerin	Nitrocellulose	Holzmasse	Kalisalpeter	Wasser
Sprenggelatine .	92,94	7,06	—	—	—
Gelatindynamit .	71,128	7,632	4,259	16,720	0,261
Gelignit . . .	60,514	4,888	7,178	27,420	—

Die Nitrocellulose ist ein Gemisch von Tetra- und Pentanitrocellulose u. in Ä., Aceton und Nitroglycerin l.; die in Nitroglycerin unl., in Aceton oder Essigäther l. Hexacellulose, die eigentliche Schiefsbaumwolle, darf in der angewandten Nitrocellulose nur in sehr geringer Menge zugegen sein, weil sonst keine homogene Mischung erzeugt wird. Über die Darstellung und Eigenschaften dieser Sprengstoffe giebt der Vf. genauen Bericht. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 552—60 London.) BODL.

Ed. Donath und **Robert Strasser,** *Notiz über das Stearinpech.* Bei der Dest. der in der Kerzenfabrikation gewonnenen rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf hinterbleibt ein zäher, asphaltartiger Rückstand (ca. 2—7%), das „Stearinpech". Dasselbe wird bisher kaum verwertet, höchstens zur Leuchtgasfabrikation. Absoluter A. l. von demselben 21,6%, neutrales Fett enthält es ca. 9%. Bei der Dest. hinterblieben ca. 20% sehr fester Koks. Es destillierten:

1.	von 50—150° C.	10,3%
2.	„ 150—200° „	8,8 „
3.	„ 200—250° „	10,0 „
4.	„ 250—300° „	15,0 „
5.	„ 300—350° „	25,9 „
6.	über 350° „	29,2 „

Die Destillate zeigen starke Fluoreszenz, 5 und 6 eine spezifische Viskosität von 3,26, unter 10° schieden sich daraus vaselineartige Substanzen ab. Es würde sich also Schmieröl aus dem Stearinpech gewinnen lassen. Die Destillate bestehen zu ca. 55% aus Kohlenwasserstoffen.

Die Entstehung von KW-stoff aus Fetten durch überhitzten Wasserdampf wirft ein interessantes Streiflicht auf die Entstehung des Erdöls, besonders wenn man beachtet, dafs aus diesem KW-stoff schon früher von CAHOURS u. DEMARÇAY (C. r. **53**. 1568; Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 981) eine Reihe von Körpern isoliert wurde, welche identisch mit Bestandteilen des amerikanischen Petroleums sind. Es ist in der That gar nicht unwahrscheinlich, dafs bei der Bildung von Petroleum aus tierischen Fetten oder tierischen Substanzen überhaupt Wasserdampf von höherer Temperatur eine Rolle gespielt hat. (Chem.-Ztg. **17**. 1788. 6/12. 93.) MUHLERT.

A. M. Villon, *Ununterbrochene Reinigung der Öle.* Die bisher gebräuchlichen Verf., die Brennöle mit H_2SO_4 zu mischen, sind etwas roh. Vf. schlägt, vor zu diesem Zwecke zentrifugierende Emulseure zu verwenden, in welche man Öl und Säure in der gewünschten Proportion fließen läßt. Das innige Gemenge fließt aus dem unteren Teil des Emulseurs in Bleireservoire, wo die Rk. von selbst zu Ende geht. In einem zweiten Emulseur wird das saure Öl mit W. gewaschen und fließt aus demselben in einen zentrifugierenden Separateur; welcher es vom W. befreit und in ein spezielles Reservoir schleudert. Um die letzten Spuren von W. zu entfernen, wird das Öl erst über Sägespäne und dann über Wolle und Holzkohle filtriert. Dieses Verf. gestattet auch, statt der H_2SO_4 andere chemische Produkte anzuwenden, wie anhydridhaltige H_2SO_4, Chlorsulfosäure, Chlorchromsäure, Chromschwefelsäure, Chlorzink, Soda etc. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1037—38. 20/12. 93.) FROMM.

A. M. Villon, *Fabrikation von konsistentem Fett.* Das konsistente Fett ist eine Auflösung von Kalkseife in Mineralöl. Vf. giebt zur Darst. drei Verf. an. 1. 5—20% Kalkseife werden im Mineralöl unter Druck in der Wärme aufgelöst. Die Kalkseife wird durch Zers. von Leinölseife mit Chlorcalcium erhalten. II. Mineralöl, Leinöl und Kalk werden 5—6 Stunden unter Druck auf 170—175° erhitzt. III. 200 l W. und 40 kg gelöschter Kalk werden in einem Bottich, der 1000 l fast, zum Sieden erhitzt, dann 250 kg Mineralöl und 100 kg Leinöl hinzugefügt, 5—6 Stunden im Sieden erhalten u. 2 Tage lang abkühlen gelassen. — An Stelle des Leinöls können andere vegetabilische Öle, aber keine animalischen Öle verwendet werden, der Kalk kann ganz oder zum Teil durch Baryt, Strontian und Magnesia ersetzt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1044—46. 20/12. 93.) FROMM.

A. M. Villon, *Das Carnaubawachs.* Vf. beschreibt ausführlich die Darst. des Carnaubawachses aus den Blättern der Carnaubapalme (Copernicia cerifera), seine Reinigung, Bleichung u. Verwendung. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1046—48. 20/12. 93.) FROMM.

Rudolf Benedikt, *Über Ekenberg's Raffinationsverfahren von Ölen, Fetten etc.* Das von EKENBERG (**92**. II. 689) angegebene Verf. beruht auf der Mischung der Öle mit Säuren, Alkalien oder W. in besonderen Emulgierapparaten und Trennung der Emulsionen in Separatoren. Der Vf. hat nach diesem Verf. das Raffinieren von Vaselineölen, schweren Mineralölen und von Fettölen und das Entsäuern stark saurer Fette und fetter Öle geprüft. Die Separatoren müssen für jedes Paar von Fll. und für jedes Mischungsverhältnis, besonders eingestellt werden. Hat man eine Waschbatterie einmal im richtigen Gang, so bietet sie, außer der Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten, noch folgende Vorteile. Das Rohöl kann, wie es von den Pressen kommt, in der Regel direkt verarbeitet werden; man kann aber auch zuerst mit W. emulgieren und separieren, wobei die Zellreste etc. vom W. mitgerissen werden. Beim Raffinieren mit konz. H_2SO_4 werden 40—60% weniger verseift als bei dem gewöhnlichen Verf., und das Produkt ist dementsprechend weniger sauer. Der Separator scheidet die H_2SO_4 bis auf ca. 0,2% ab, was sonst nur durch mehrtägiges Stehen erreicht werden kann, und der Rest H_2SO_4 läßt sich durch 1—2-maliges Waschen vollständig entfernen. Wegen des geringen Säuregehaltes, der nach dem Raffinieren mit H_2SO_4 zurückbleibt, wird bei der nachfolgenden Behandlung von Mineralölen mit Alkali nur wenig von letzterem verbraucht. Die Ausbeute an reinem Öl ist in der Regel größer als nach dem alten Verf. Freie Fettsäuren können bis auf 0,05—0,10% ausgewaschen werden. (Z. angew. Ch. 1893. 672—76. 15/11.) BODLÄNDER.

Firnis *für japanische Arbeiten.* 40 g Körnerlack und 40 g helles Harz werden in 1 l starkem Spiritus gel. und die Lsg. durch Absetzen geklärt. Bei Benutzung stellt man den Firnis warm und wärmt die damit zu überziehenden Sachen leicht

an. Beim Auftragen vermeide man, eine Stelle zweimal zu überfahren, und gebe erst nach vollständigem Trocknen einen zweiten Überzug. Man wiederholt dies so lange, bis der Überzug genügend stark erscheint, und poliert dann mit Tripel oder mit fein gepulvertem Bimsstein u. einem wollenen Lappen. — Für schwarzen japanischen Lack nimmt man 40 g gebrannte Umbra, 20 g echten Asphalt und 1 l gekochtes Leinöl. Den Asphalt l. man warm in wenig Öl, setzt die mit Öl abgeriebene Umbra hinzu und rührt mit dem Rest des Öles gut durch, worauf man erkalten läfst und mit Terpentinöl entsprechend verdünnt. (SüA.; Pharm. Centr.-H. [NF.] **14**. 666.)
HEFELMANN.

E. Muth, *Über die Ursachen, welche bei wärmerer Jahreszeit die Harzleimung des Papiers erschweren.* Bei heifser Sommertemperatur hält oft das Papier nicht im Leime, und die feuchte Papierbahn bleibt an den Pressen kleben, während alle Betriebsmanipulationen, alle Zuthaten, die gleichen wie in der kälteren Jahreszeit sind. Eine Veränderung durch Sommerhitze können von den Leimungsmaterialien: Harzleim, Al-Sulfat, bezw. Alaun und aufgekochtes Stärkemehl, nur erleiden: Harzleim und Stärkekleister. Da viele Fabriken, die ohne Stärkekleister arbeiten, auch von dem Übelstand betroffen werden, so bleibt als der wesentliche veränderungsfähige Bestandteil der Harzleim übrig. Die im Harze vorhandenen Farbstoffe werden beim Kochen des Harzleimes dadurch entfernt, dafs letzterer in der konz, $NaHCO_3$-Lsg., die den Farbstoff l., unl. oder doch swl. ist, so dafs die Lauge von dem schmierseifenartigen hellen Harzleim abgeschöpft werden kann. Der Harzleim ist ein Gemisch von Harznatron mit Harz, l. sich infolgedessen in W. zu einer milchig getrübten Fl. Bei der Leimung des Papiers werden die Fasern mit Harzthonerde, Harz u. Thonerdehydrat überzogen, während die Zwischenräume durch die in der Fl. enthaltenen Leimstoffe etc. ausgefüllt werden. Die aus Harznatron zuerst durch $Al_2(SO_4)_3$ ausgeschiedenen grofsen Flocken verstopfen die im Papier vorhandenen Zwischenräume, die feineren Abscheidungen füllen die Löcher aus, und die feinsten Harzteilchen, die zuerst mit dem Siebwasser abliefen, werden mit dem ablaufenden W. ins Innere der Papierhahn gesaugt, so dafs das Papier durch und durch geleimt wird. Im heifsen Sommer, wo das W. des Holländers zum Harzleimen bis 25° zeigt, ballen sich beim Schütteln u. Schlagen die feinsten Harzteilchen, die bei 25° erweichen, zusammen, und die Fasern werden nicht nur weniger dicht mit Leim überzogen, sondern auch die Zwischenräume werden nicht absolut dicht geschlossen. Da aus technischen Gründen die Temperatur des Holländers nicht viel geändert werden kann, so schränkt man thunlich die aufs Mischen und Abscheiden des Leimes bemessene Zeit — für gewöhnlich $^3/_4$—1 Stunde — auf 15—20 Minuten ein. Der Rückgang in der Leimfestigkeit der Papiere in der h. Jahreszeit tritt besonders da ein, wo der Harzleim sehr viel fein verteiltes Harz gel. enthält. — Bei der Behandlung des harzgeleimten Papieres in der Papiermaschine mufs neben der Trocknung auch das fein verteilte Harz erweicht werden durch heifse Pressung, um eine dichtgeschlossene, für Tinte undurchdringliche M. zu bilden. Wird das feuchte Papier zu rasch erhitzt, so trocknet die Oberfläche fest ein, während das innere noch feucht ist, und bildet einen schlechten Wärmeleiter. Es ist darauf zu achten, das zunächst das Harz im Inneren des Papieres erweiche; alsdann erzielt man auch in den Fällen leimfestes Papier, wo bisher die wärmere Jahreszeit nachteilig gewirkt hatte. (DINGL Pol. J. **290**. 271—63.) HEFELMANN.

Carl Otto Weber, *Die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe.* Die mineralischen Zusätze zu Kautschukmischungen dienen zur Beschwerung, zur Vulkanisierung und zur Färbung. Harmlose Beschwerungsmittel sind Kreide, Schwerspat, Bleioxyd, Zinkcarbonat, Zinkweifs, Schwefelzink, Lithopone u. Bleisulfat. Zur Vulkanisierung dienen Zinksulfid, Antimonsulfid, Antimonzinnober, Bleithiosulfat u. Bleioxyd; letzteres vulkanisiert nicht selbst, dient aber dazu, den beim Vulkanisieren

zugesetzten überschüssigen Schwefel zu binden und das Ausblühen zu verhindern. Zum Färben dienen Lampenruſs, Ocker, Eisenoxyd u. vegetabilische braune Farben. Aufs strengste zu vermeiden sind kupfer-, mangan- und chromsäurehaltige Pigmente, weil dieselben durch Oxydation den Kautschuk rasch zersetzen. Als Lösungsmittel für Kautschuk dienen Teerkohlenwasserstoffe, namentlich Xylol und Cumol und Petroleumbenzin. In beiden Fällen ist zu beachten, daſs die Flüssigkeiten sich aus den wasserdichten Stoffen nur schwierig und unter Schädigung des Stoffes entfernen lassen und wegen ihre Geruches nicht in den Stoffen gelassen werden dürfen.

Das zum Vulkanisieren benutzte *Schwefelchlorür* enthält häufig einen Überschuſs von Chlor in Form von S_2Cl_4 oder einen Überschuſs von Schwefel; ersteres ist unbedingt zu vermeiden, weil durch denselben die vulkanisierten Stücke eine rissige u. spröde Oberfläche bekommen. Ein Schwefelgehalt von 3—5% ist unschädlich, ein gröſserer Überschuſs erscheint in Form eines häſslichen Anfluges auf der Oberfläche des Stückes. Schwefelchlorür enthält 52,6% Chlor, ein Mindergehalt deutet auf freien Schwefel, ein Mehrgehalt auf Schwefelchlorid. Zur Analyse wägt man 20—30 g Chlorür in einem geschlossenen Gefäſs, gieſst dasselbe in eine zur Hälfte mit W. gefüllte Literflasche, wägt das leere Gefäſs zurück, schüttelt das W. mit dem Chlorür, bis alle öligen Tropfen verschwunden sind, erhitzt auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden, setzt für jedes Gramm Chlorür 1 ccm HNO_3, D. 1,42, hinzu und läſst erkalten. Man füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter vom Schwefel und bestimmt das Chlor in einem aliquoten Teil des Filtrats. Der als Lösungsmittel für das Chlorür benutzte Schwefelkohlenstoff muſs von gewissen Verunreinigungen frei sein, die ihm einen unerträglichen Geruch erteilen u. bei der Dest. gröſserer Mengen in Form weiſser, federförmiger und orangeroter Krystalle erhalten werden. Auch ein Wassergehalt des CS_2 ist zu vermeiden, und dies geschieht am besten durch Aufbewahrung über gebranntem Kalk. Die Textilgewebe, welche wasserdicht gemacht werden sollen, dürfen keinen gröſseren Gehalt an animalischen oder vegetabilischen Ölen als 2% besitzen, weil dann die Stoffe zuerst klebrig, dann hart und brüchig werden. Noch gefährlicher ist ein Gehalt an Kupfer- u. Manganoxyden; von Farbstoffen wirkt nur Bismarckbraun, und zwar in ähnlicher Weise wie Öle zerstörend auf den Kautschuk ein.

Der Vf. beschreibt des weiteren ausführlich die Herstellung der Kautschukmassen und das Auftragen des Kautschuks auf die Gewebe. Die zur Herstellung wasserdichter Kautschukstoffe benutzten Rohmaterialien müssen vor dem Auftragen gut durchmischt werden. Von Surrogaten sind bei kalter Vulkanisierung verschiedene verwendbar, namentlich die aus Öl mittels Schwefelchlorür erhaltenen Surrogate. Für h. Vulkanisierung dient fast ausschlieſslich das durch Erhitzen von Ricinusöl mit Schwefel erhaltene Surrogat. Die h. Vulkanisierung erfolgt am besten bei 125—135° unter Anwendung von 6% Schwefel. Die Vorrichtungen zum Vulkanisieren wasserdichter Stoffe werden eingehend beschrieben, sowohl für h. wie für k. Vulkanisierung. Bei letzteren wird eine Lsg. von 1 Teil Schwefelchlorür in 33—200 Teilen CS_2 angewandt, u. die wasserdichten Stoffe werden mit ihr nur eine unmeſsbar kurze Zeit in Berührung gebracht. Die Lsg. dringt ein, der CS_2 verdunstet, u. eine kleine Menge Schwefelchlorür bleibt zurück u. wird an den Kautschuk unter Vulkanisation desselben gebunden. (Z. angew. Ch. 1893. 661—72. 15/11. 93.) BODLÄNDER.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Polyazofarbstoffen.* Das Verfahren besteht darin, daſs Farbstoffe aus Tetrazokörpern u. Amidonaphtoldisulfosäure H diazotiert und mit einer Reihe von Phenolen u. Aminen kombiniert werden.

Je nachdem man nun 1 oder 2 Moleküle salpetriger Säure einwirken läfst, erhält man die halb oder ganz diazotierten H-Säurederivate und entsprechend bei weiterer Kombination zwei Reihen von Farbstoffen von der allgemeinen Formel:

$$R\begin{cases} N{=}N\text{ (H-Säure)} - N{=}N - R' \\ N{=}N\text{ (H-Säure)} \end{cases} \text{ bezw.}$$

$$R\begin{cases} N{=}N\text{ (H-Säure)} - N{=}N - R' \\ N{=}N\text{ (H-Säure)} - N{=}N - R'. \end{cases}$$

Die dargestellten Produkte erzeugen auf ungebeizter Baumwolle grüne bis schwarze Nüancen. Das beschriebene Verfahren läfst sich auch auf der Faser selbst ausführen. (Patentbl. **14**. 1137. DRP. 71487. 17/3. 91.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung der $\alpha_1\beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure.* Beim Verschmelzen der Naphtylamindisulfosäure II des Patentes No. 41957 mit Ätznatron entsteht zunächst die α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-sulfosäure. Dieselbe läfst sich durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei 170—180° in die α_1-β_3-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure überführen. Die freie Säure ist in k. W. swl., leichter in heifsem. Die Ammoniak-, Natron- und Kalksalze krystallisieren aus W. in grofsen Tafeln. Die Tetrazoverbindung der Naphtylendiaminsulfosäure ist in W. ll., spaltet jedoch leicht eine Diazogruppe unter Eintritt von Hydroxyl ab u. verbindet sich dementsprechend nur mit 1 Molekül einer Komponente. Die Naphtylendiaminsulfosäure verbindet sich sowohl in essigsaurer wie in alk. Lsg. leicht mit Diazo- u. Tetrazokörpern zu Farbstoffen von technischer Bedeutung. (Patentbl. **14**. 1094. DRP. 71157. 27/3. 92.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan und den Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Benzidin.* Werden die Tetrazoverbindungen der in der Patentschrift No. 66737 und dem Zus.-Pat. No. 68920 beschriebenen Kondensationsprodd. aus Formaldehyd einerseits und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin andererseits, im Verhältnis gleicher Moleküle mit Anilinsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren oder Oxybenzoësäuren zusammengebracht, so entstehen unl. Zwischenprodd., welche noch eine freie Diazogruppe enthalten. Dieselben lassen sich zur Darstellung von Polyazofarbstoffen verwenden, indem man zwei gleiche oder verschiedene Moleküle genannter Zwischenprodd. auf 1 Mol. Dioxydiphenylmethan einwirken läfst. Eines der neuen Zwischenprodd. läfst sich auch durch eines der wie üblich aus Benzidin oder Tolidin dargestellten Zwischenprodd. ersetzen; auch kann an Stelle eines solchen ein einfacher Diazokörper treten. Die dargestellten Prodd. färben ungebeizte Baumwolle orange bis rot. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71377. 14/3. 93.)

E. Erdmann und **Hugo Erdmann**, Halle a. S., *Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen aus m-Phenylendiamin-p-sulfosäure.* Die m-Phenylendiamin-p-sulfosäure des Patentes No. 65240 vereinigt sich in molekularem Verhältnis mit Tetrazoverbb. zu unl. Zwischenprodd., welche durch weitere Einwirkung auf 1 Mol. eines Phenols oder Amins lösliche Baumwollfarbstoffe liefern, welche jedoch als solche geringen technischen Wert besitzen. Dieselben vermögen jedoch in sodaalk. Lsg. noch mit einem weiteren Molekül einer Diazoverbindung sich zu verbinden, und so entstehen dann gelbrote Trisazofarbstoffe für Baumwolle, welche wegen ihrer Säure- und Lichtechtheit von technischer Bedeutung ist. (Patentbl. **14**. 1094. DRP. 71160. 6/7. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von wasserlöslichen Nitro-oxyanthrachinonfarbstoffen.* Die in den Patenten No. 60855 und No. 64418, deren Zusätzen, sowie im Patent No. 66153 beschriebenen Polyoxyanthrachinone können durch Einwirkung von starker Salpetersäure bequem in neue, wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Polyoxyanthrachinone vermag man in verschiedenster Art u. Weise vorzunehmen. Man kann entweder auf die in einem indifferenten Verdünnungs-, bezw. Lösungsmittel suspendierten Oxyanthrachinone flüssige, am besten möglichst starke Salpetersäure einwirken lassen, oder man kann die trockenen Substanzen den Dämpfen von Salpetersäure aussetzen. Das Verfahren wurde bislang mit Erfolg auf das Alizarinbordeaux des Patents No. 60855, das Alizarinpentacyanin des Patents No. 66153,

des Alizarinhexacyanin des Patents No. 66153, sowie das Hexaoxyanthrachinon des Patents No. 64418 angewendet. Die erhaltenen Farbstoffe eignen sich wegen ihrer außerordentlich leichten Löslichkeit besonders auch für Druckzwecke. Sie erzeugen auf Thonerdebeizen rötliche bis blaugraue Nüancen, auf Chrombeizen grünlich schwarze Töne. (Patentbl. **14**. 1023. DRP. 70782. 27/10. 91.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der α_1-Naphtylamin- u. α_1-Naphtol-α_2 α_4-disulfosäure u. der entsprechenden Perisultonsulfosäure.* Beim Nitrieren und darauf folgenden Reduzieren der in der Patentschrift Nr. 70296 beschriebenen α_1 α_2-Naphtalindisulfosäure entsteht die α_1-Naphtylamin-α_2 α_4-disulfosäure. Erwärmt man die Diazoverbindung dieser Säure mit angesäuertem W., so erhält man eine Naphtosultonsulfosäure, welche beim Erwärmen mit Alkali die α_1-Naphtol-α_2 α_4-disulfosäure liefert; wird die Naphtosultonsulfosäure mit Natron verschmolzen, so entsteht die α_1 α_4-Dioxynaphtalin-$\alpha_2$monosulfosäure. Das saure Natronsalz der α_1-Naphtylamin-α_2 α_4-disulfosäure bildet farblose, außerordentlich schwer lösliche Nädelchen, die sich in alk. W. mit intensiv grüngelber Farbe lösen. (Patentbl. **14**. 1024. DRP. 70857. 26/6. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung einer Monosulfosäure des α_1 β_1-Naphtohydrochinons.* Trägt man β-Naphtochinon in kalte konzentrierte Natriumdisulfitlsg. ein, so entsteht zunächst ein Additionsprod., das sich jedoch nach einigem Stehen in das Natronsalz einer Sulfosäure des β-Naphtohydrochinons umlagert. Dasselbe krystallisiert in feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen; das Kalisalz ist in k. W. swl. Durch Oxydation erhält man die β-Naphtochinonsulfosäure. Konzentrierte Natronlauge verwandelt die Hydrochinonsulfosäure in das gegen 190° schmelzende β-Oxy-α-naphtochinon. Der Sulfosäure kommt daher die Konstitution α_1 β_1 α_2 zu; sie ist identisch mit der in den Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3163 erwähnten. (Patentbl. **14**. 1024. DRP. 70867. 12/10. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung von Poly-Azofarbstoffen auf der Faser.* Statt der im Hauptpatent und im I. Zusatzpatent angewandten Farbstoffe sollen verwendet werden: diejenigen einfachen oder gemischten Tris- und Tetrazofarbstoffe aus α-Naphtylaminmonosulfosäure α_1 β_3 oder α_1 β_4, bezw. α-Amido-β-naphtoläther-β- oder δ-monosulfosäure und aus Tetrazodiphenyl, Tetrazodiphenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoalkyloxydiphenyl- od. -phenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben oder dessen Disulfosäure, oder auch diejenigen vom p-Phenylendiamin, bezw. p-Nitroanilin abstammenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe, welche als Mittelglieder die Reste der folgenden Naphtylaminderivate enthalten: α-Naphtylamin oder dessen Monosulfosäuren α_1 β_3 oder α_1 β_4, Amidonaphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther oder dessen β- oder δ-Monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoxylessig- oder -essigsulfosäure. (Patentbl. **14**. 1046. DRP. 71015. 7/8. 92. — II. Zus.-Pat. zu 65262. 15/9. 91.; C. **93**. I. 871 und I. Zus.-Pat. zu 69155; C. **93**. II. 510.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Tolylnaphtylaminsulfosäuren.* Statt des im Hauptpatente angewandten Anilins wird p-Toluidin verwendet. Die beschriebenen p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren (α_1 β_2-, α_1 α_2-, α_1 α_3-, α_1 β_3-, α_1 β_4-, α_1 α_4-, β_1 α_3-, β_1 β_3-, β_1 β_4-, β_1 α_4-Monosulfosäuren, R- und G-Disulfosäuren) sind in ihren Eigenschaften den phenylierten Säuren ähnlich. (Patentbl. **14**. 1067. DRP. 71158. 7/4. 92. — I. Zus.-Pat. zu 70349. 2/4. 92.; C. **93**. II. 1014.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren.* An Stelle des im Hauptpatente vorgeschriebenen salzsauren Anilins lassen sich auch andere Salze des Anilins (besonders das Benzoat) verwenden. Man kann dieselben auch ganz fortlassen, indem dann ein Teil der Naphtylaminsulfosäure selbst zur Salzbildung dient. Ebenso wie Anilin u. p-Toluidin wirkt o-Toluidin, aber erst bei höherer Temperatur, auf Naphtylaminsulfosäuren ein. (Patentbl. **14**. 1067. DRP. 71168. 3/1. 93. — II. Zus.-Pat. zu 70349. 2/4. 92.; C. **93**. II. 1014 u. I. Zus.-Pat. zu 71158 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen.* Ebenso wie die Polyoxy-

anthrachinone lassen sich auch die Oxyalizarinblaus, sowie das Alizarinindigblau (Patent Nr. 47252) in Dichinon überführen, welche mit Phenolen zu neuen Verbindungen kondensiert werden können. Am besten vereinigt man die Darstellung des Dichinons und die Kondensation zu einer Operation, indem man 1 Tl. eines Oxyalizarinblaus in der zwanzigfachen Menge konz. Schwefelsäure löst, mit $^1/_2$ Tl. Braunstein oxydiert und 1 Tl. Salicylsäure oder anderen Phenolen zusetzt. Nach achtzehnstündigem Stehen wird der Farbstoff durch Eingiefsen in W. gefällt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle sehr echt in blaugrauen oder grüngrauen Tönen. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71306. 3/7. 91. — Zus.-Pat. zu 70234. 16/4. 91.; C. **93**. II. 1014.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von β-Naphtohydrochinonthiosulfosäure.* In gleicher Weise, wie Disulfite das β-Naphtochinon in Naphtohydrochinonsulfosäure überführen, wirken angesäuerte Thiosulfatlösungen auf Naphtochinon unter Bildung von Naphtohydrochinonthiosulfosäure ein. Zur Darst. dieser Verb. werden molekulare Mengen von β-Naphtochinon, Natriumthiosulfat und Essigsäure in wss. Lsg. in Wechselwirkung gebracht. Durch Chlorkaliumzusatz erhält man das schwerlösliche Kaliumsalz der Thiosulfosäure $C_{10}H_5(OH)_2S{-}SO_3K$, dessen wss. Lsg. durch freie Alkalien rotviolett wird. An Stelle von Thiosulfaten kann man auch Lsgg. von Schwefel in Sulfiten verwenden. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71314. 1/11. 92.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Naphtazarin.* Naphtazarin wird leicht und bei niedriger Temperatur erhalten, wenn man die schwefelsaure Lsg. von a_1a_5-Dinitronaphtalin mit Schwefelsesquioxyd behandelt. Zu einer Lsg. von 10kg a_1a_5-Dinitronaphtalin in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat läfst man eine Lsg. von 5 kg Schwefel in 50 kg rauch. Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt fliefsen, indem man die Temperatur nicht über 40° steigen läfst. Die Lösung wird in k. W. gegossen, filtriert u. zum Kochen erhitzt, worauf sich beim Erkalten reines Naphtazarin abscheidet. (Patentbl. **14**. 1137. DRP. 71386. 20/9. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender Nitrosoresorcinazofarbstoffe.* Während die nitrosierten Resorcinazofarbstoffe des Patentes Nr. 46479 ohne technische Bedeutung geblieben sind, zeigen die Nitrosoverbb. der aus diazotierten Amidocarbonsäuren und Resorcin dargestellten Azofarbstoffe in hervorragender Weise die wertvolle Eigenschaft, mit Metallbeizen feste und beständige Lacke zu bilden, und besitzen infolgedessen besonderen technischen Wert. In ihrer Herstellung werden die in üblicher Weise erhaltenen Resorcinazoderivate zusammen mit der entsprechenden Menge Nitrit in W. gelöst und dann unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt. Man isoliert die Nitrosoderivate nach 12-stündigem Stehen in Gestalt brauner Pasten; dieselben färben Chrom- u. Eisenbeizen gelb- bis olivenbraun; die Färbungen erweisen sich sehr echt gegen den Einfluſs der Walke. (Patentbl. **14**. 1137. DRP. 71442. 23/10. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus p-Phenylendiamin.* Von den Amidoazofarbstoffen, welche sich vom p-Phenylendiamin ableiten und nach dem Typus $C_6H_4{<}\overset{NH_2}{N{=}N{-}X}$ zusammengesetzt sind, haben sich die Kombinationen mit den Sulfosäuren des Dioxynaphtalins und des Amidonaphtols als besonders wertvoll erwiesen. Diese Farbstoffe erreichen die Rosanilinvioletts annähernd an Klarheit des Tones, färben gleichmäfsiger als die Rosanilinblaus u. übertreffen diese auch an Seif- und Waschechtheit; ferner rufsen sie selbst in den dunkelsten Schattierungen nicht ab und bleiben auch im angesäuerten Färbebad klar gelöst. Zur Herstellung dieser Farbstoffe geht man von den entsprechenden Kombinationen des p-Nitranilins, bezw. seiner Homologen aus und reduziert diese Nitroazofarbstoffe in alkalischer Lösung mittels Schwefelalkalien, Zinnoxydul, Traubenzucker und dergl. (Patentbl. **14**. 1024. DRP. 70885. 10/3. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 9. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 5. 31. Januar.

Apparate.

C. Häussermann und **Emil Fein**, *Vergleichung des elektrischen Verhaltens einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle.* Die Vff. haben die Widerstände der Zellen aus PUKALL'scher Masse (**93**. II. 62), welche HÄUSSERMANN (**93**. II. 341) für die Anwendung zur Elektrolyse von Kochsalzlsgg. vorgeschlagen hatte, bei verschiedenen Stromstärken und Spannungen geprüft. Die PUKALL'schen Zellen geben bei der Elektrolyse von Kochsalzlsgg. namentlich bei Anwendung von Retortenkohle als Anode günstigere Resultate als gewöhnliche Thonzellen, denen sie an Haltbarkeit weit überlegen sind. Der Widerstand der PUKALL'schen Zelle wird mit steigender Temperatur geringer. (Z. angew. Ch. 1894. 9—11. 1/1. Stuttgart.) BODLÄNDER.

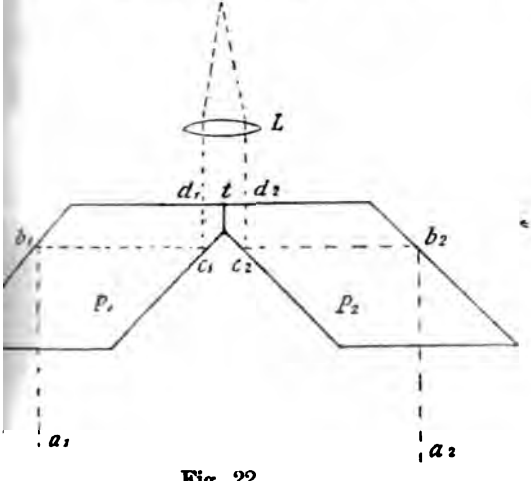


Fig. 22.

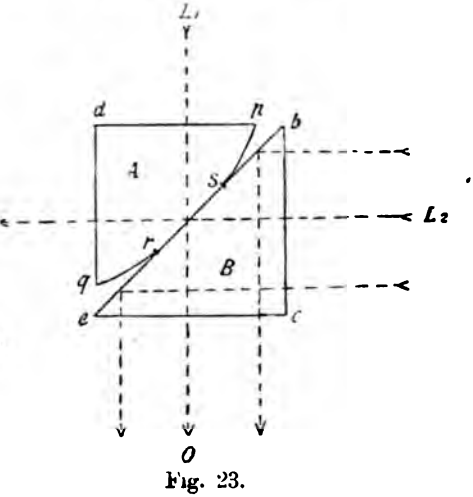


Fig. 23.

Hugo Krüss, *Kolorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare.* Die bisherigen Kolorimeter leiden an dem Übelstande, daſs die beobachtenden Lsgg. im Gesichtsfeld der Lupe oder des Fernrohrs, wo sie beobachtet werden, durch eine mehr oder minder dicke, dunkle Linie getrennt erscheinen, was die Vergleichung der Helligkeiten immer etwas erschwert. Diese dunkle Linie entspricht der Trennungslinie t, der beiden Prismen P_1 und P_2 (Fig. 22), welche in den gewöhnlichen Kolorimetern über den die Lsgg. enthaltenden Cylindern angeordnet sind und die von denselben kommenden Lichtstrahlen dem Okular zuführen. Der Übelstand kann vermieden werden durch ein LUMMER-BRODHUN'sches Prismenpaar, welches Vf. in sein neues Kolorimeter eingeschaltet hat. Dasselbe besteht aus einem gewöhnlichen total reflektierenden Prisma B (Fig. 23) mit genau ebener Hypotenusenfläche eb und einem Prisma A, bei welchem nur die Kreisfläche rs absolut eben ist, der übrige Teil qr

und sp dagegen eine Kugelzone bildet. Die beiden Prismen werden in der Berührungsfläche rs so innig auf einander gepreſst, daſs sich absolut keine Luft zwischen den beiden Flächen befindet. Auf dem Raum dieser Kreisfläche wirken die beiden Prismen dann wie ein einziges planparalleles Glas, d. h. die von L_1 kommenden Strahlen gehen hier ungehindert hindurch zum Auge O des Beschauers, und die von L_2 kommenden Strahlen werden hier nicht reflektiert, sondern nur an den Flächen er und sb. Das Auge erblickt die gesamte Fläche $ersb$ daher als gleichmäſsig erleuchtetes Feld mit einem scharf begrenzten, hellen oder dunklen, elliptischen Fleck in der Mitte. Die Trennungslinie beider ist eine mathematische Linie. Bei gleicher

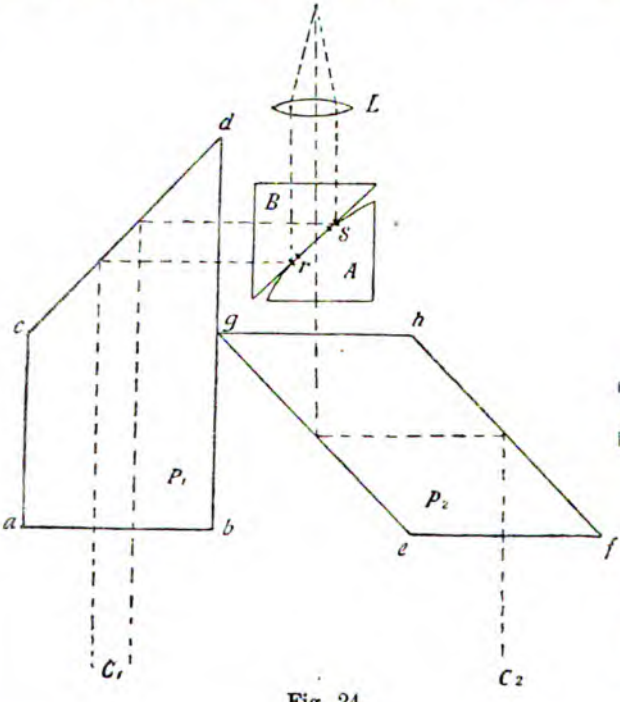


Fig. 24.

Fig. 25.

Helligkeit von Fleck und Feld erscheint das ganze Gesichtsfeld als eine gleichmäſsig erleuchtete ununterbrochene Fläche. Mit diesem LUMMER-BRODHUN'schen Prismenpaare sind zwei andere nach in Fig. 24 ersichtlicher Weise angeordnete Prismen verbunden, welche die Lichtstrahlen aus den darunter zu denkenden beiden Cylindern C_1 und C_2 dem Auge zuführen. Die gewählte Anordnung bezweckt, daſs die Lichtstrahlen aus beiden Cylindern dieselben Weglängen mit derselben Anzahl von Reflexionen zurückzulegen haben. Fig. 25 ist eine Ansicht des Kolorimeteraufsatzes. Dieser Apparat ist den alten Kolorimetern an Empfindlichkeit ungefähr dreimal überlegen. (Z. anorg. Ch. **5**. 325—29. 18/12. [21/10.] 93. Hamburg.) MUHLERT.

F. W. Küster, *Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat.* Der im chemischen Institut zu Marburg verwendete Apparat zeichnet sich durch vollständige Ausnutzung der Chemikalien, auſserordentlich groſse Leistungsfähigkeit und Einfachheit der Bedienung aus; auſserdem läſst sich demselben jederzeit unter schwachem Überdrucke gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser entnehmen.

Die Flaschen *A* und *B* (s. Fig. 26) enthalten Salzsäure (2 Volum rohe Salzsäure, 1 Vol. W.), und bestimmt die Höhe von *A* über *B* vornehmlich den Überdruck im Apparate. Der Inhalt von *A* = 5 l, der von *B* = 3 l. Die Salzsäure fliefst von *B* nach *C* (Inhalt ca. 10 l), welches Gefäfs möglichst grofse Stücke Schwefeleisen (Einfülltubus ca. 5 cm lichte Weite) enthält, und dessen Füllung gewöhnlich für das ganze Semester ausreicht, so dafs nur täglich die Säure in *A* aufgefüllt u. die Eisenchlorürlsg. aus *C* unten abgelassen zu werden braucht. Der Verschluſs dieser Ablafsröhre wird durch einen starkwandigen, elastischen Gummischlauch und einen mit Wulsten versehenen Glasstopfen bewirkt. Die einmalige Füllung von *C* liefert ca. 10 000 l H_2S bei einem Verbrauche von ca. 100 kg roher Salzsäure. Das Gas tritt von *C* in die Flasche *D* ein, welche als Abklärbecken und als Schutz gegen das

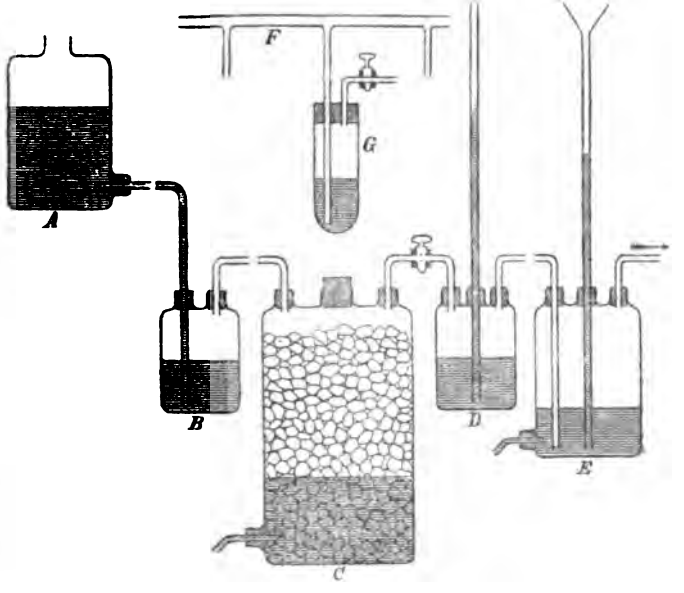


Fig. 26.

Zurücksteigen der Fl. aus *E*, wenn der Hahn hinter *C* geschlossen ist, dient. Hierauf strömt, das Gas nach *E*, in welchem Gefäfs destilliertes W. unter dem herrschenden Druck mit H_2S gesättigt wird. Das H_2S-Wasser, dessen Sättigung hier ohne Verlust und vollständig geschieht, wird dem Gefäfse *E* durch den Tubus am Boden beliebig entnommen. Von *E* aus gelangt das Gas in eine lange Verteilungsröhre *F* mit der erforderlichen Anzahl (6—12) seitlicher Ansätze. Zur Beobachtung der Stärke des Gasstromes ist ein teilweise mit W. gefülltes, gröfseres Präparatenglas *G* eingeschaltet, dessen Kork in der einen Durchbohrung einen Glashahn trägt. Damit bei rascher Gasentnahme nicht zuviel Säure nach *C* überschiefst, zieht man die *A* u. *B* verbindende Knieröhre an den beiden in die Flaschen hineinragenden Enden in feine Spitzen aus, so dafs die Säure höchstens in ganz dünnem Strahle nachfliefsen kann.

Hört die Gasentnahme auf, so drückt das sich noch entwickelnde Gas die Säure teilweise aus *B* nach *A* zurück, das nun in *B* vorhandene H_2S-Gas löst sich teilweise in der Säure und fällt etwa darin vorhandenes Arsen aus. Bei richtigen Ausmessungen wird hierbei *B* höchstens halb von der Säure entleert, so dafs ein Entweichen von

Gas rückwärts durch die Säure durch *A* hindurch nicht stattfindet. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 595—98. 12/12. 93. Marburg. Chem. Instit.) WACHTER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Lunge, *Die Columbische Weltausstellung in Chicago.* Die chemische Industrie Deutschlands war auf der Weltausstellung in glänzender Weise vertreten u. erreichte die gröfsten Erfolge; der Vf. warnt aber davor, diesen Ausstellungserfolg zum Mafsstabe der Überlegenheit zu nehmen, weil keine andere Nation so vollständig ausgestellt hatte, wie Deutschland. Im einzelnen wird die immer wachsende Bedeutung der Kalidünger, für welche Deutschland nahezu alleiniger Lieferant ist, auch für die Landwirtschaft Amerikas hervorgehoben; schon jetzt zeigt sich selbst in Californien ein Herabgehen des Ertrages mancher Weizenfelder auf den fünften Teil nach zwanzigjähriger Ausbeutung des Bodens ohne künstliche oder natürliche Düngung. Aus der englischen Abteilung wird die Ausstellung der United Alkali Company hervorgehoben. *Chlorkalk* gelangt in luftdichter Metallverpackung in Büchsen bis herab auf $^1/_4$ Pfd. zur Versendung und hält sich darin unbegrenzt lange ohne Zers. Auch *kaustische Soda* und *kaustisches Kali* kommt in sehr geeigneter Verpackung mit praktischen Gebrauchsanweisungen zum Versandt. Als *Crystal Carbonate* wird das Monohydrat von Natriumcarbonat mit 17% W. verkauft. Dasselbe bietet gegenüber der Krystallsoda grofse Frachtersparnis und verwittert nicht; vor der calcinierten LEBLANC-Soda hat es den Vorteil der gröfseren Löslichkeit und Freiheit von Ätzkali. Man erhält das Salz fast völlig rein dadurch, dafs man die Sodarohlauge mit Bauxit behandelt, um für die Kieselsäure genug Thonerde zu liefern, dann gründlich carbonisiert, die von Aluminiumsilikat und Schwefeleisen geklärte Lauge durch Überhitzen auf 180° vom Ferrocyannatrium befreit, nochmals abklären und in der Hitze krystallisieren läfst. Das kostspielige Verf. scheint sich zu bezahlen, da Crystal Carbonate in New-York 33% mehr kostet, als calcinierte Soda. Andere Ausstellungsgegenstände der Alkaligesellschaft sind raffinierte Pottasche, mangansaures Natron (als Desinfektionsmittel für Spüljauche), Chromsäure und Ziegel aus purple ore (Eisenoxydrückstand von der nassen Kupferverhüttung), die frei von Phosphor und fast frei von Schwefel sind u. für Siemens-Martin-Stahlöfen verwendet werden. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1894. 3—9. 1/1.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von Chlornatrium und von Chlor.* Wird Isoamyloxyd bei 0°—25° nahezu mit HCl-Gas gesättigt, so findet keine merkliche Einw. statt, indem die durch direkte Wägung erhaltenen Werte mit den bei Titrierung mit Alkali erhaltenen übereinstimmen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Einw. nur sehr langsam statt. Bromwasserstoffgas wirkt auf Isoamyloxyd weit schneller. Die Einw. von HCl auf Äthyl- und Isoamylalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls sehr langsam. Das in diesen Fll. gelöste HCl-Gas hat eine höhere Molekulardrehung als in Lsgg. in Isoamyloxyd, in letzteren ist der Wert 2,245, in Äthyl- u. Isoamylalkohol 3,324, im W. 4,300. Die Molekulardrehung des festen Chlornatriums ist 4,080, und des in W. gelösten 5,068. Der für Chlor in seinen Lsgg. in Kohlenstofftetrachlorid gefundene Wert 2,188 ist höher als der aus seinen Verbb., z. B. aus Propylchlorid berechnete Wert 1,733. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.]; Chem. News **68**. 302—3. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über die Natur der Erscheinung der molekularen Zirkularpolarisation.* Die Bezeichnung der *molekularen Zirkularpolarisation* wendet der Vf. in dem ihr von BIOT gegebenen Sinne an, dafs sie die durch geschmolzene

gelöste oder dampfförmige Substanzen bewirkte Drehung der Polarisationsebene bedeutet, ohne irgendwelche Beziehungen zum Molekulargewicht auszudrücken. Die Hypothesen von Le Bel und van't Hoff, daſs die aktiven Körper ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, erscheint dem Vf. nicht genügend begründet. Der Zusammenhang zwischen Drehung und Krystallform fehlt häufig, indem viele aktive Körper keine hemiëdrischen Krystallformen, viele hemiëdrische Körper keine Aktivität besitzen; nur die eine Beziehung scheint festzustehen, daſs von aktiven Körpern, die hemiëdrische Formen haben, zwei gleich, aber entgegengesetzt drehende Isomere existieren. Ein weiterer Übelstand der stereochemischen Anschauung ist die Wahl des Tetraeders zum Ausdruck der Wertigkeiten des Kohlenstoffs, weil das Tetraeder kein Zentrum der Symmetrie besitzt und demnach ein im Inneren des Tetraeders befindliches Kohlenstoffatom auch dann unsymmetrische Lage hätte, wenn die vier Eckpunkte von gleichen Atomen besetzt wären. Ein Tetraeder, dessen vier Eckpunkte verschieden besetzt sind, wie es für die aktiven Substanzen angenommen wird, besitzt weder ein Zentrum, noch eine Axe, noch eine Ebene der Symmetrie und ist demnach krystallographisch triklin. Es giebt aber nur sehr wenige aktive Substanzen, die triklin krystallisieren, und der Annahme, daſs die höher symmetrischen Krystalle aktiver Substanzen pseudosymmetrisch seien, widerspricht das Fehlen optischer Anomalien.

Der Vf. glaubt, daſs die Hypothese, welche Mallard für die Drehung von Krystallen aufgestellt hat, daſs nämlich die Drehung durch eine regelmäſsige Gruppierung von Teilen niederer Symmetrie nach einer Pseudosymmetrieaxe in ähnlicher Weise zu Stande komme wie in der Glimmerkombination von Reusch, durchaus einwandsfrei bewiesen sei. Diese Hypothese will der Vf. auch auf die Drehung geschmolzener, gelöster oder dampfförmiger Substanzen übertragen. Der Versuch Mallard's, die Drehung nicht krystallisierter Körper durch die Anordnung der Atome im Molekül zu erklären, führt zu unüberwindlichen Schwierigkeiten. Die Drehung hängt direkt mit der Doppelbrechung der Elemente des pseudosymmetrischen Gebildes zusammen, und diese mit der Symmetrie desselben; man müſste also annehmen, daſs jedes chemische Molekül eine gewisse Krystallstruktur und damit zusammenhängende Doppelbrechung besitze. Dem widerspreche aber, daſs dasselbe Molekül $CaCO_3$ als Calcit oder Aragonit krystallisieren kann, ohne daſs der Calcit etwa optische Anomalien zeige, die ihn als Kombination regelmäſsig verwachsener Aragonitindividuen aufzufassen berechtigen würde. Das etwa das Molekül des Aragonits ein metameres des Calcits, das des monoklinen Schwefels ein polymeres des rhombischen Schwefels sei, darf nicht angenommen werden, weil ein scharfer Unterschied zwischen Polymorphie und Isomerie besteht; die Polymorphie sei immer, die Isomerie nie umkehrbar.

Nach Ansicht des Vfs. seien von den „integrierenden Molekülen" des Krystalls, den Maschen des Krystallnetzes, und den chemischen Molekülen zu unterscheiden die „krystallinischen Partikeln". Dieselben bilden das letzte Glied physikalischer Teilbarkeit, das durch Schmelzen, Verdampfen oder Lösen erreicht werde; sie haben krystallinischen Aufbau und demnach physikalische Eigenschaften, die von diesem Aufbau abhängen, sie bestehen mindestens aus acht chemischen Molekülen, deren Gruppierung die Form der Partikeln bedingt, und ihre Schwerpunkte besetzen die Knotenpunkte der Maschen des Krystallnetzes. Diese Partikeln werden durch den Prozeſs des Schmelzens, der Auflösung oder der Verdampfung nicht zerstört. Die Annahme, daſs einfache Moleküle im Dampf enthalten seien, oder daſs die Lsg. nicht einmal Moleküle, sondern Ionen enthalte, sei gänzlich unbewiesen, während dem Vf. seine Anschauung kaum als neue Hypothese, sondern nur als logische Konsequenz bekannter Thatsachen erscheint. Daſs von den Molekülen verschiedene krystallinische Partikeln im Dampf und in Lsgg. vorhanden seien, folgert der Vf. aus den (93. II.

23) mitgeteilten Beobachtungen am roten und gelben Quecksilberjodid, welches auch in Dampfform und in Lsgg. rote oder gelbe Farbe besitzen könne, je nachdem rote oder gelbe Krystalle verdampft oder gelöst seien (vgl. hierzu BERTHELOT, S. 140. Ref.). In den Lsgg. von Natriumsulfat seien zwischen 34 und 130° neben einander zwei Modifikationen von wasserfreiem Salze enthalten, da dieselben sich im Krystallabsatz zwischen diesen Temperaturen in wechselnden Mengen neben einander fänden. Diese beiden angeblichen Thatsachen genügen dem Vf., seine Hypothese für ebenso sicher bewiesen zu erklären wie alle anderen nicht direkt beweisbaren Anschauungen.

Um seine Hypothesen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, untersucht der Vf. die Frage, welche Beziehung zwischen dem molekularen Drehungsvermögen zweier Körper bestehe, die im krystallisierten Zustande isomorphe, optische Ellipsoide besitzen. Als optisch isomorph sind nur solche Körper betrachtet, die bei geometrischer Isomorphie gleiche Lage der Elastizitätsaxen besitzen, und bei denen die Winkel der optischen Axen um nicht mehr als 10° variierten. Mit Rücksicht auf diese Grenze der Abweichung und auf die Versuchsfehler sollen die Drehungsvermögen $[\alpha]$ zweier gelöster Körper noch als gleich betrachtet werden, wenn dieselben um nicht mehr als 3—4° verschieden sind. Die untersuchten aktiven Substanzen lassen sich in vier Gruppen bringen: 1. Optische und geometrisch isomorphe Substanzen, die mit dem Lösungsmittel keine oder gleiche Verbb. eingehen, u. deren Lsgg. demnach immer vergleichbar sind. 2. Geometrisch isomorphe Substanzen, die sich durch die Orientierung oder die Größe der optischen Konstanten wesentlich unterscheiden, und deren Lsgg. vollkommen vergleichbar sind. 3. Optisch und geometrisch isomorphe Substanzen, deren Verbb. mit dem Lösungsmittel verschieden sind. 4. Chemisch isomorphe Substanzen, die weder in Krystallform, noch in physikalischer Beziehung Ähnlichkeit haben. — Auf die absolute Reinheit der untersuchten Substanzen hat der Vf. geringeren Wert gelegt, als darauf, daß dieselbe Menge Substanz zur Darstellung der Krystalle und der Lsgg. benutzt wurde. Das angegebene Drehungsvermögen ist das durch die Gleichung von BIOT $[\alpha] = \frac{v\alpha}{lc}$ ausgedrückte und bezieht sich auf die einfache oder Molekularverb., deren Existenz in der Lsg. angenommen wird.

Von den Substanzen der ersten Gruppe wurden untersucht: 1. Die Verbb. des *Chinidins* mit je einem Molekül Äthylalkohol und Methylalkohol. Dieselben krystallisieren rhombisch und sind geometrisch und optisch vollkommen isomorph, die Drehungen ihrer Lsgg. unterscheiden sich, auf reines Chinidin bezogen, um 11° von einander, sie betragen aber 235,3 und 236,1, wenn man sie auf die Verbb. mit je einem Molekül Äthyl- oder Methylalkohol bezieht. 2. Das *neutrale Bromhydrat des Cinchonins*, $C_{19}H_{22}N_2O.HBr$, krystallisiert mit einem Mol. W. oder mit $^1/_2$ Mol. A. in rhombischen Krystallen, die einander geometrisch u. optisch isomorph sind. Die Drehung der wss. Lsgg. des Hydrats ist +149,2° und die der alkoholischen Lsg. des Alkoholats ist +148,7°. 3. Von dem *neutralen Bromhydrat des Cinchonidins*, $C_{19}H_{22}N_2O.HBr$, wurden drei isomorphe, rhombisch krystallisierende Molekülverbb. mit $^2/_3$ H_2O, $^1/_3$ H_2O + $^1/_4$ $C_2H_5.OH$ und 1 CH_4O erhalten, deren Lsgg. in Wasser, resp. 90%ig. A., resp. wasserfreien Methylalkohol $[\alpha]_D$ = 98° 8′, 101° 7′ und 101° 1′ besitzen. 4. Das *neutrale Jodhydrat des Cinchonidins* krystallisiert rhombisch mit $^2/_3$ H_2O oder 1 CH_4O, und erstere Verb. hat in wss. Lsg. +90°, letztere in methylalkoholischer Lsg. +91° 4′. 5. Das *Chlorhydrat des Cinchonidins* ist dem Bromhydrat isomorph. Die Verbb. mit einem Mol. Methylalkohol haben $[\alpha]_D$ = —102° 8′ u. —101° 1′. 6. Das *Sulfat und das Seleniat von Strychnin* krystallisiert mit 6 Mol. W. monoklin und mit 5 Mol. W. pseudoquadratisch. Um die Ähnlichkeit der Krystallformen der beiden Paare von Hydraten zu zeigen, giebt der Vf. dem Pentahydrat eine von der üblichen abweichende Aufstellung, nach welcher die Vertikalaxe nahezu senkrecht auf der Basis steht. Aus den wss. Lsgg. scheiden sich je nach der Tem-

peratur und der Übersättigung beide Hydrate aus; um vergleichbare Lsgg. zu untersuchen, wählte der Vf. solche in 90%ig. A., aus welchem sich nur die Pentahydrate des Sulfats und des Seleniats ausscheiden; $[\alpha]_D$ derselben ist in diesen Lsgg. −15,6° und −17,2°. Das Seleniat des Strychnins mit 6 Mol. H_2O krystallisiert geometrisch quadratisch und ist dem Sulfat isomorph; a : c = 1 : 4,3315 und 1 : 4,6845. Die eben aus der Mutterlauge genommenen Krystalle des Seleniats sind in der Richtung der Hauptaxe stark doppelbrechend, und in den Zwillingen sind die Ebenen der optischen Axen unter 90° gekreuzt. Schon nach einigen Minuten vermindert sich der Winkel der optischen Axen zusehends, die Hyperbeln und die Ringe werden unregelmäfsig, und die Krystalle werden einaxig mit bedeutend schwächerer Doppelbrechung. Die zweiaxigen und die einaxigen Krystalle sind also nicht dimorphe, sondern identische Formen in verschiedener Orientierung, und der Fall ist dem beim gelben Blutlaugensalz gleich mit dem Unterschiede, dafs die einfachen Formen und die Zwillinge des letzteren gleich beständig sind, und dafs bei der Zwillingsbildung desselben die einzelnen Individuen dicker sind. Die pseudoquadratischen einaxigen Gebilde des Seleniats sind, weil seine Individuen um 90° gegen einander gedreht sind, nicht zirkularpolarisierend. Die Individuen des Hexahydrats des Sulfats sind ebenfalls rhombisch und denen des Seleniats isomorph; die rhombischen Einzelindividuen sind weit weniger beständig und kreuzen einander unter 45°, woraus die Zirkularpolarisation entspringt. Man kann zirkularpolarisierende Krystalle des Seleniats erhalten, wenn man zu einer Lsg. desselben 10% Sulfat zufügt, u. durch schnelle Krystallisation einer Lsg. des Sulfats erhält man zuweilen einaxige Krystalle ohne Drehungsvermögen. Um die Hexahydrate in vergleichbaren Lsgg. untersuchen zu können, wurden möglichst verd. Lsgg. bei niedriger Temperatur untersucht; es ist dann $[\alpha]_D$ für das Sulfat 27° 4′, für das Seleniat 26° 9′. Interessant ist, dafs gleiche Mengen des Hexahydrats, wiewohl sie weniger Strychnin enthalten, stärker drehen, als das Pentahydrat. Gegen die Anschauungen von Guye spricht, dafs das Seleniat die Polarisationsebene ebenso stark dreht als das Sulfat, wiewohl die Selensäure ein gröfseres Molekulargewicht besitzt, als die Schwefelsäure. Das *Sulfat und das Seleniat von Cinchonin* krystallisieren aus W. mit 2 Mol. H_2O, aus A. mit 1 Molekül A. Vollständig geometrisch und optisch isomorph sind nur die Alkoholate, welche monoklin krystallisieren; ihr Drehungsvermögen ist +185°, resp. +183,5° in der Lsg. in absolutem A. Auch für diese Salze ist die Verminderung des Drehungsvermögens des Alkaloids durch Bildung der Salze nicht proportional dem Asymmetrieprod. von Guye.

Geometrisch vollständig isomorph, aber von verschiedener optischer Orientierung oder Gröfse der Doppelbrechung sind folgende Salze der zweiten Gruppe:

8. *Das saure Sulfat und Seleniat des Chinins* krystallisieren mit 7 Mol. W. im rhombischen System. Sie unterscheiden sich nicht durch die Orientierung, sondern durch die Gröfse der Doppelbrechung und der Dispersion. $[\alpha]_D$ ist für das saure Sulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 7H_2O$, 171,5°, für das saure Seleniat 155,8°, und beide ändern sich nur wenig mit der Temperatur und der Konzentration. 9. *Das neutrale Chlorhydrat und Bromhydrat von Cinchonin* bilden aus methylalkoholischer Lösung isomorphe, rhombische Krystalle mit 1 Mol. Methylalkohol von gleicher Orientierung, aber verschiedener Stärke der Doppelbrechung u. Dispersion. $[\alpha]_D$ der Molekülverbb. ist in methylalkoh. Lsg. +175,6° u. +160,4°. 10. Von den *neutralen Chlor-, Brom- und Jodhydraten des Cinchonidins* sind die Bromhydrate mit 1 Mol. Methylalkohol, mit $^1/_2 H_2O + ^1/_4 C_2H_6O$, mit $^2/_3 H_2O$ u. das Chlorhydrat mit 1 Mol. Methylalkohol geometrisch und optisch isomorph, und ihr Drehungsvermögen variiert von −98,8 bis −102,8°. Das Jodhydrat mit $^2/_3 H_2O$ ist dem mit 1 Mol. Methylalkohol ebenfalls geometrisch und optisch isomorph, und das Drehungsvermögen ist −90° und −91,4°. Jede der beiden Gruppen ist geometrisch der anderen isomorph, die Jod-

hydrate einerseits, die Bromhydrate und das Chlorhydrat andererseits unterscheiden sich aber durch die Lage der Axenebenen, und dementsprechend durch die Drehung ihrer Lsgg. 11. *Das saure Sulfat und Seleniat von Cinchonidin* krystallisieren bei verschiedenen Temperaturen mit je 5 Mol. W. im monoklinen System, sind geometrisch isomorph, haben gleiche Orientierung, aber verschiedene Axenwinkel. Ihr Drehungsvermögen in wss. Lsg. ist —112,2° und —104,4°.

Zur dritten Gruppe gehören Substanzen, die geometrisch und optisch vollständig isomorph sind, deren Lsgg. sich aber nicht vergleichen lassen, weil sich aus der einen nebenher andere Verbb. ausscheiden, die sich in der anderen nicht bilden. 12. *Das Chinidin* krystallisiert mit verschiedenen Mengen der Lösungsmittel, aber niemals mit W. (Der Vf. hat die Existenz des zweiten Komponenten in der Molekularverb. anscheinend nie direkt bestimmt, sondern aus dem Gewichtsverlust berechnet. Ref.) Chinidin krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Ä. aus äther. Lsg. und mit $^1/_2$ Mol. Benzol aus Benzollsg. und bildet vollständig isomorphe Krystalle. In der äther. Lsg. ist $[\alpha]_D$ der Molekülverbindung +254,5°. Die Lsg. in Bzl. läfst sich deshalb mit der äther. Lsg. nicht vergleichen, weil sich aus ihr auch Kryställchen von reinem Chinidin ausscheiden. Im Bzl. sind also beide Verbb. enthalten, u. da die Benzollsgg. geringere Drehung besitzen, als die äth. Lsgg., ist anzunehmen, dafs das freie Chinidin eine geringere Drehung besitzt, als das mit dem Lösungsmittel verbundene. Dem entspricht es, afs die Lsg. eine um so stärkere Drehung aufweist, je verdünnter sie ist. 13. *Das Chlorhydrat des Cinchonins* krystallisiert aus wasserhaltigem A. mit 2 Mol. W. in tafelförmigen, monoklinen Krystallen. Aus konz. A. bilden sich rhombische Krystalle mit $^1/_2$ Mol. A., die dem oben beschriebenen Alkoholat des Bromhydrats optisch und geometrisch isomorph sind. Das Drehungsvermögen des alkoholhaltigen Bromhydrats ist +148,7°, das des Chlorhydrats +173,3°. Der Unterschied erklärt sich dadurch, dafs aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats sich bei starker Abkühlung Krystalle mit 1 Mol. A. ausscheiden. Die Folgerung, dafs letztere Verb. stärkeres Drehungsvermögen besitzt, wird dadurch bestätigt, dafs das Drehungsvermögen der Lsg. erheblich mit der Konzentration abnimmt. 14. Während die *neutralen Sulfat und Seleniat von Cinchonin* mit 2 Mol. W. Hydrate bilden, die annähernd gleiches Drehungsvermögen besitzen, bilden sie mit 1 Mol. A. Alkoholate, die geometrisch und optisch den Hydraten vollständig isomorph sind, u. deren Drehungsvermögen unter einander gleich, aber von dem der Hydrate verschieden ist = +182,5 bis +185° gegen +164,5 bis +167°. Die Ursache sucht der Vf. darin, dafs aus der wss. Lsg. sich daneben ein basisches Salz ausscheidet, während die alkoh. Lsg. klar bleibt. 15. Das *Jodhydrat des Cinchonins* krystallisiert aus Methylalkohol mit 1 und mit $1^1/_2$ Molekül Methylalkohol, und zwar in beiden Fällen rhombisch mit ziemlich ähnlichen Formen. Das Salz mit 1 Mol. ist den entsprechenden Brom- und Chlorhydraten geometrisch isomorph, optisch von ihnen verschieden, und seine Lsgg. sind auch deshalb nicht vergleichbar, weil sie zwei Methylalkoholate enthalten; $[\alpha]_D$ der methylalkoholischen Lsg. ist bezogen auf das Salz mit $1^1/_2$ CH_4O +140,6°.

In der vierten Gruppe sind Substanzen zusammengefafst, die bei analoger chemischer Zus. verschieden krystallisieren und verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. 16. Das *Brom- und Jodhydrat des Cinchonins* haben je 1 Mol. W. Ersteres krystallisiert rhombisch und hat $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. +149,2°; letzteres ist monoklin u. hat $[\alpha]_D$ +132,2°. 17. Das Jodhydrat des Cinchonins krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol u. ist rhombisch, aber von ganz anderen Axenverhältnissen, als das gleichfalls rhombische Methylalkoholat; $[\alpha]_D$ ist +119,5° und verschieden von dem der Verbb. des Chlor- u. des Bromhydrats mit je 1 Mol. Methylalkohol. 18. *Chinidin* krystallisiert mit 1 Mol. Aceton in quadratischen oder pseudoquadratischen Krystallen und hat $[\alpha]_D$ +173,7° in Acetonlsgg., ist also von den Molekülverbb. mit Alkoholen, Ä. und Bzl. verschieden. 19. *Cinchonidin* krystallisiert aus Äthyl- u. Methylalkohol

in reinem Zustande rhombisch u. hat in beiden Lgg. das gleiche Drehungsvermögen —122°; aus Chlf. krystallisiert es mit einem unbestimmbaren, aber deutlichen Gehalt an Chlf. und hat, bezogen auf das reine Alkaloid in der Chloroformlsg., $[\alpha]_D$ —96,6°. 20. Das *neutrale Jodhydrat des Cinchonidins* krystallisiert aus A. in reinem Zustande, und sein Drehungsvermögen in alkoh. Lsg. —73° ist von dem der Verbindungen mit $^2/_3$ H_2O oder mit 1 Mol. Methylalkohol, die einander isomorph sind, verschieden.

Aus diesen Beobachtungen zieht der Vf. zunächst die Folgerung, daſs das Drehungsvermögen eines Körpers in seinen Lgg. eine konstante Gröſse ist, vorausgesetzt, daſs der Körper in der Lsg. seine Natur nicht ändert. Die Drehung eines Körpers, der nur eine Verb. mit dem Lösungsmittel bildet, ändert sich nicht mit der Konzentration und der Temperatur. Wo eine solche Änderung stattfindet, existieren mehrere Verbb. mit dem Lösungsmittel. Das Drehungsvermögen der Lgg. zweier Substanzen ist nur dann gleich, wenn dieselben nicht nur geometrisch, sondern auch optisch übereinstimmen. Das Drehungsvermögen ist also abhängig von dem optischen Ellipsoid. Alle Substanzen mit beträchtlichem Drehungsvermögen haben im krystallisierten Zustande energische Doppelbrechung. Die in der Lsg. existierenden Teilchen sind von gleicher Ordnung, wie diejenigen, die den Krystall zusammensetzen. Da nach der Anschauung des Vfs. das Drehungsvermögen der Krystalle durch eine Verwachsung nach einer drei- oder vierzähligen Pseudosymmetrieaxe zu stande kommt, eine solche Verwachsung und somit Drehungsvermögen bei den Krystallen nur ausnahmsweise beobachtet wird, so ist der Vf. sogar zu dem Schluſs genötigt, daſs die in der Lsg. enthaltenen Substanzen gröſsere Komplexe bilden, als die Bausteine des Krystalls. Im festen Zustande sind die Verwachsungen nach den Pseudosymmetrieaxen unbeständig, mit Ausnahme des Sulfats und Seleniats von Strychnin. „Bei geeigneter Aufstellung“ läſst sich für alle beschriebenen Substanzen die Möglichkeit einer solchen Verwachsung vorstellen. Daſs das Drehungsvermögen des Strychninsulfats im festen Zustande soviel gröſser ist, als in der Lsg., liegt daran, daſs das in der Lsg. beobachtete Drehungsvermögen nur ein Mittelwert der nach verschiedenen Richtungen gruppierten Einheiten ist. Der Vf. hat nur noch bei einer aktiven Substanz, dem Succinat von Apocinchonin, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_4H_6O_4 + 6H_2O$, welches pseudohexagonal krystallisiert, eine Zirkularpolarisation im festen Zustande von 3—4° aufgefunden. Es müssen noch zahlreiche Beobachtungen ähnlicher Art gemacht werden, ehe diese Frage wird befriedigend gelöst werden können. (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 5—90.) Bodl.

M. Carey Lea, *Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft.* (Z. anorg. Ch. **5**. 330—33. — C. **93**. II. 905.) Muhlert.

R. W. Wood, *Die Einwirkung von Salzen auf Säuren.* Duggan hat (**87**. 53) gefunden, daſs die Wirkung der Diastase auf Stärke durch Säuren und Alkalien verhindert wird, und daſs Salze schwacher Säuren ebenfalls die Inversion schwächen, daſs aber durch Zufügung eines gewissen Überschusses der entsprechenden Säure die hemmende Wirkung des Neutralzalzes aufgehoben werden kann. Duggan betrachtet die Neutralität gegen die Diastase als das einzige Kennzeichen der Neutralität und nimmt z. B. an, daſs das Natriumacetat basisch und ein Salz mit zwei Äquivalenten Essigsäure auf 1 Äquivalent Natron neutral sei. Der Vf. glaubt, daſs die hemmende Wirkung auf Diastase herrührt von Wasserstoffionen oder Hydroxylionen. Salze schwacher Säuren dissociieren sich hydrolytisch, die Base wird elektrolytisch dissociiert, so daſs in der Lsg. des Salzes ein Überschuſs von Hydroxylionen vorhanden ist, dessen Hemmwirkung erst aufgehoben werden kann, wenn man eine entsprechende Menge Wasserstoffionen in Form der freien Säure zufügt. Die Methode, welche Duggan angewandt hat, läſst sich demnach zur Bestimmung der hydrolytischen Dissociation benutzen. Die bisher mitgeteilten Versuchsergebnisse des Vfs. sind als vorläufige zu betrachten.

Von einer Natronlauge, die 0,8 g Ätznatron im Liter enthielt, bewirkte schon ein Zusatz von 0,1 ccm zu 80 ccm der Stärke-Diastasemischung eine deutliche Verminderung des bei 55° in 30 Minuten gebildeten Zuckers. Von einer äquivalenten Lsg. Essigsäure bewirkten die ersten 2 ccm keine Verminderung, sondern eine kleine Erhöhung der Zuckerbildung, und erst ein Zusatz über diese Grenze verminderte die Diastasewirkung erheblich. Ähnlich wirkten Monochloressigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure. Es scheint, daſs eine gewisse Verunreinigung in der Stärke alkalischer Natur durch Säure neutralisiert werden muſs, ehe die eigentliche Hemmung der Inversion durch überschüssige Säure eintreten kann. Die Temperatur der günstigsten Einw. der Diastase — 55° — wird durch die Ggw. von Säuren erniedrigt, woraus folgt, daſs die Einw. der Säure auf die Diastase mit der Temperatur weit stärker zunimmt, als die der Diastase auf die Stärke. Neutralsalze von schwachen Säuren vermindern die Einw. der Diastase, und durch Zusatz gewisser Mengen der Säuren wird die Verminderung aufgehoben. Es genügt aber bei Essigsäure $^1/_8$, bei Ameisensäure $^1/_{16}$ der in den Neutralsalzen enthaltenen Säuremenge, um die verzögernde Wirkung der Salze aufzuheben. Bei der Essigsäure bewirkt eine Vermehrung über diese Grenze, bis $2^1/_2$ Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Natron, keine weitere Veränderung der Zuckerbildung, und erst noch stärkere Zusätze vermindern dieselbe wieder. Hieraus erklärt sich die irrige Angabe von DUGGAN, daſs Natronlauge durch 2 Mol. Essigsäure völlig neutralisiert werde. (Amer. Chem. J. **15**. 663—70. Chicago.) Bodl.

R. M. Deeley, *Die Oxyde der Elemente und das periodische System.* (Vgl. S. I. 811; II. 315.) Der Vf. zeichnet eine Kurve, in welcher die Dichten der Oxyde dividiert durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente als Ordinaten, die Atomgewichte selbst als Abscissen aufgetragen sind. Die Kurve bestätigt die aus den früheren Kurven gezogenen Schlüsse und führt zu einer etwas anderen Anordnung der Elemente im periodischen System als MENDELEJEFF vorgeschlagen hat. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.]; Chem. News **68**. 303—4. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Die Gefrierpunkte von Legierungen, welchen Thallium Lösungsmittel ist.* Blei erhöht den Gefrierpunkt von Thallium. Die durch ein Atom Gold, Silber und Platin in 100 Atomen Thallium hervorgerufene Schmelzpunktserniedrigung ist im Mittel 6,31°, u. daraus berechnet sich die Schmelzwärme von 1 g Thallium zu 5,12 cal. Wismut in Thallium ruft wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung des letzteren die Erscheinungen einer dreifachen Legierung hervor. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.] Chem. News. **68**. 304. 23/12. 93.) BODL.

A. Walter, *Über eine neue chemische Theorie und die Frage ihrer praktischen Verwertbarkeit.* Der Vf. glaubt, die thermochemischen Verhältnisse aller Verbb. durch Formeln darstellen zu können, die sich von den gewöhnlichen dadurch unterscheiden, daſs jedes Element einen Index trägt, der seinen Energieinhalt — *„ergoplerotischen Zustand“* — in der vorliegenden Verb. zum Ausdruck bringt. Es wird die Annahme gemacht, daſs jedes Element nur in höchstens vier Zuständen verschiedenen Energieinhalts existiert, und diese vier Zustände werden mit den Indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ bezeichnet; von der Ggw. anderer Elemente in der Verb. soll der jeweilige Energieinhalt des Elementes nicht beeinfluſst sein. Wasserstoff soll in groſsen Calorien, die ergoplerotischen Zustände H^α 25,554, H^β 15,154, H^γ 15,154 und H^δ 4,754 besitzen. Die Formel des W. sei $H_2{}^\delta O^\delta$, und daraus ergiebt sich die Wärmetönung der Bildung des Wasserdampfes aus den Elementen, aus der doppelten Differenz des ergoplerotischen Zustandes von gasförmigem Wasserstoff H^α gegen H^δ vermehrt um die Differenz von gasförmigem Sauerstoff O^γ gegen den im W. enthaltenen Sauerstoff O^δ. Die Formeln der Verbb. werden so eingerichtet, daſs eine grobe Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen hervortritt; dies geschieht

dadurch, daſs verschiedenen Atomen desselben Elementes in einer Verb. verschiedene ergoplerotische Zustände zugeschrieben werden, z. B. $C_\beta^\beta C_\beta^\gamma H_\gamma^\alpha$ für Benzol, $C^\alpha C^\beta H_5$ für Äthyl, ohne daſs angegeben wird, weshalb im Äthyl die beiden C-Atome verschiedenen Wärmeinhalt besitzen sollen, und wie die Indices eines Elementes in einer Verb. anders bestimmt werden können als eben aus der Verbrennungswärme der Verb. Die praktische Verwendbarkeit sieht der Vf. darin, daſs sich aus den Verbrennungswärmen der Radikale die Verbrennungswärmen auch komplizierter Verbb. bekannter Konstitution berechnen lassen. (Z. angew. Ch. 1894. 34—35. 1/1. Oberschles. Bezirksverein. [15/9.* 93.].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Theodore William Richards und **Elliot Folger Rogers**, *Über die Okklusion von Gasen durch Metalloxyde.* Bei der Bestimmung des Atomgewichts von Kupfer (**92.** I. 663. 881; II. 108) hat RICHARDS gezeigt, daſs das durch Zers. des Nitrats erhaltene Kupferoxyd eine beträchtliche, gröſstenteils aus Stickstoff bestehende Menge Gas okkludiert, während das durch Glühen des Carbonats erhaltene Kupferoxyd von eingeschlossenen Gasen frei ist. Dieser Gasgehalt der aus den Nitraten erhaltenen Oxyde kann erhebliche Fehler bei der Atomgewichtsbestimmung herbeiführen, und da solche Oxyde für die Atomgewichtsbestimmungen von Wasserstoff, Magnesium, Aluminium, Vanadium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Gallium, Selen, Zinn, Antimon und Tellur benutzt wurden, schien es wünschenswert, den Gasgehalt dieser Oxyde festzustellen. Für die Unters. diente das Rohr Fig. 27. Das zu untersuchende Material wurde in die gröſste Kugel gebracht, und das mit ausgekochtem W. halb gefüllte Rohr wurde evakuiert, so daſs die anhaftenden Gasblasen entfernt wurden. Dann wurde das Rohr ganz mit ausgekochtem W. gefüllt, reine Säure mittels einer Pipette zu dem Oxyd gebracht und dieses unter Umrühren mit einem Glasstab gelöst, und das entwickelte Gas gemessen und analysiert.

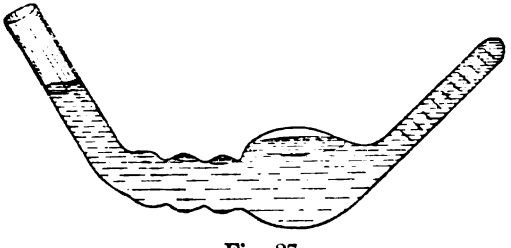


Fig. 27.

Zinkoxyd wurde teils aus dem Carbonat, teils aus dem Nitrat durch Glühen bei wechselnden Temperaturen bis zur Platinschmelzhitze dargestellt. Das aus dem Carbonat erhaltene Oxyd war immer gasfrei, das aus dem Nitrat immer gashaltig, auch wenn die höchsten erreichbaren Temperaturen angewandt worden waren, und die verschiedensten Methoden zur Darst. des normalen oder basischen Nitrats eingeschlagen waren. 10 g Zinkoxyd aus Nitrat enthielten bis zu 20 ccm Gas, bei Innehaltung der höchsten Temperaturen, wobei ein Teil des Oxyds durch die Flammengase reduziert wurde, ging der Gasgehalt auf 1,7 ccm zurück. Das Gas bestand bei niedrig erhitzten Oxyden aus etwa gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff, bei höher erhitzten nahm der Stickstoffgehalt bis auf 91% zu. Es war nicht möglich, das Zinknitrat so zu bereiten, daſs nicht fremde Metalle aus den Gefäſswänden auf-

genommen wurden, aber da Proben, die wechselnde Unreinheiten enthielten, die gleichen Mengen Gas abgaben, sind die Unreinheiten nicht die Ursache der Okklusion. Gering erhitzte Oxyde, die noch Nitrat enthielten, gaben nur wenig oder gar kein Gas ab. *Nickeloxyd*, aus dem Nitrat bereitet, enthielt nach heftiger Erhitzung im Sauerstoffgebläse 3—4 ccm Gas in 10 g, und das Gas bestand zu 81—87% aus Stickstoff, der Rest aus Sauerstoff. *Magnesia* war gasfrei, wenn sie aus dem Carbonat bereitet wurde, enthielt aber 81—117 ccm eines aus gleichen Teilen Stickstoff u. Sauerstoff bestehenden Gases bei Darst. durch Glühen des Nitrats. Die *Oxyde von Kadmium*, *Quecksilber*, *Blei* und *Wismut* enthielten bei Darst. aus den Nitraten kein Gas; die Oxyde von Antimon und Eisen konnten nicht untersucht werden, weil sie sich in Säuren nicht lösten. — Die Gase in den Oxyden von Cu, Zn, Ni und Mg rühren wahrscheinlich von der Zers. der NO_3-Gruppe her; sie können nicht entweichen, weil die Oberfläche der Stücke zu sehr sintert. Daſs Magnesia so groſse Mengen Gas zurückhält, liegt daran, daſs das Nitrat nur bei sehr hoher Temperatur zers. wird, wobei die Oberfläche der Stücke dichter wird. Die Oxyde, die keine Gase okkludieren, bekommen wahrscheinlich bei der Zers. der Nitrate eine porösere Oberfläche. Es ist zu fürchten, daſs viele Atomgewichtsbestimmungen wegen mangelnder Berücksichtigung der okkludierten Gase fehlerhaft sind. Der Fehler läſst sich noch nachträglich korrigieren, wenn der Gasgehalt der angewandten Oxyde festgestellt wird. Der Vf. beabsichtigt, eine Revision der Atomgewichtsbestimmung des Zinks vorzunehmen. (Chem. News **68**. 240—42. 250—52. Harvard College.) BODL.

G. Lunge, *Über das vermeintliche Natriumsesquicarbonat.* Die vom Vf. (**93**. I. 400) erwähnte Methode zur Darst. des vermeintlichen Natriumsesquicarbonates rührt nicht von CLEMENS WINKLER (vgl. **93**. II. 1005), sondern von F. L. WINCKLER (1837) her. (Z. anorg. Ch. 1894. 18—19. 1/1.) BODLÄNDER.

Moissan, *Antwort an Herrn Luzi über den aufgeblähten Graphit.* Vf. antwortet auf die Reklamation von LUZI (**93**. II. 387). (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 948—49. 20/12. 93.) FROMM.

Organische Chemie.

Paul Duden, *Über das Dinitromethan.* Zur Darst. des bisher noch nicht bekannten *Dinitromethans* wurde das durch Dest. von Tribromanilin mit konz. Salpetersäure bereitete Dibromdinitromethan durch arsenige Säure in alkal. Lsg. reduziert. Man läſst das Gemisch einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt es sodann am Rückfluſskühler. Es scheiden sich beim Abkühlen hellgelbe, monokline Prismen von Kaliumdinitromethan, $CH(NO_2)_2K$, aus. Das Salz verpufft bei 205° unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickstoff, CO_2 und W.. während nitrithaltiges Kaliumcarbonat zurückbleibt. Ein Teil Salz löst sich in 43 Teilen W. von 15°, in 1,9 Teilen W. von 100°. Die Lsgg. reagieren neutral. Das freie Dinitromethan läſst sich nur in der Kälte darstellen, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur sich schnell zers. Es ist ein schwach gelbliches Öl von säuerlichem Geruch, die äther. und die Benzollösung sind beliebig lange haltbar, und Dinitromethan läſst sich sogar mit Benzoldämpfen unzersetzt verflüchtigen. Aus dem Dinitromethan, welches Carbonate, Nitrite und Sulfite zers., wurden mehrere Metallsalze dargestellt, und durch Einw. von Jodmethyl und Jodäthyl auf das Silbersalz wurden Dinitroäthan und Dinitropropan gewonnen. Da nach V. MEYER die primären Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren übergeführt werden, versuchte der Vf., durch Behandlung von Kaliumdinitromethan mit Nitrit in der Kälte eine Nitrolsäure der

Zus. $C(NO_2)_2NOH$ darzustellen. Es entstand eine in Ä. l. Säure, die von Alkali mit blutroter Farbe aufgenommen wird und krystallinische Salze giebt, deren Isolierung wegen der grofsen Zersetzlichkeit nicht gelang, die aber wahrscheinlich Salze des Isonitrosodinitromethans sind. Bei der Reduktion von Dinitromethan in alkal. Lsg. mit Natriumamalgam wurden gelbe Nädelchen der Zus. CH_3N_3O erhalten, die bei 98°, ohne vorher zu schm., verpuffen und wahrscheinlich Dimethylazaurolsäure darstellen. Diazobenzolchlorid reagiert mit Dinitromethan unter Bildung von Dinitromethanbisazobenzol; gelbe Krystalle, die bei 75° unter Gasentwickelung schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3003—11. 8/1. Jena.) BODLÄNDER.

B. Tollens, *Die Synthese mehrwertiger Alkohole mit Hilfe von Formaldehyd.* Der Vf. giebt einen Überblick über seine gemeinsam mit H. HOSAEUS, P. RAVE u. P. WIEGAND ausgeführten Unterss., über welche **91**. II. 651; **92**. I. 527. 528 berichtet worden ist. (Worlds Congress of Chemists Chicago [23/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 704—8. 1893.) BODLÄNDER.

M. Markownikoff, *Beitrag zur Darstellung der Korksäure. Die beste Ausbeute aus Korkfeilspänen*, nämlich 5% derselben, wurde erhalten, als ein Teil Korkfeilspäne mit 2 Teilen HNO_3, D. 1,35, am Rückflufskühler 36 Stunden erwärmt wurde. Die auf der Oberfläche schwimmende Ölschicht wird abfiltriert und dreimal mit kochendem W. von gleichem Volum, wie die Salpetersäure, ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden zusammen mit der Salpetersäurelsg. zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Rückstand beim Erkalten die Konsistenz eines dünnen Breies annimmt. Man läfst abkühlen, saugt die Lsg. ab, wäscht mit kaltem W. aus und krystallisiert die Mischung von Kork- und Azelaïnsäure aus kochendem W. um. Die Azelaïnsäure wurde aus dem Gemisch durch Ä. extrahiert. — Durch *Oxydation von Ricinusöl* erhält man eine weit bessere Ausbeute, nämlich 13%; man setzt zu 200 g Öl nach und nach 200 g HNO_3, D. 1,25, läfst nach jedem Zusatz die Rk. durch Erwärmung auf dem Wasserbade sich vollziehen, ehe man von neuem Säure zugiebt, und kocht sodann am Rückflufskühler, bis die Entwicklung der roten Dämpfe aufhört. Man gieſst h. W. hinzu, zieht die wss. Fl. ab, schüttelt nochmals mit h. W. und dampft ein. Will man die flüchtigen Säuren, namentlich die Önanthsäure gewinnen, so dampft man $^1/_3$ der ganzen Fl. in der Retorte ab. Unreine Korksäure krystallisiert in undeutlichen Aggregaten, reine Korksäure in sehr feinen, langen Nadeln, die bei 140—141° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3089 bis 3092. 8/1.) BODLÄNDER.

Richard Přibram, *Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze.* In Fortführung der von SONNENTHAL (**92**. I. 430) begonnenen Unterss. ermittelte WECHSLER das Drehungsvermögen neutraler und saurer Tartrate in Lsgg., die einer Lsg. von 0,2 g Weinsäure in 100 ccm W. äquivalent waren. Es betrug $[\alpha]_D$ bei 20°:

Weinsäure	$Li_2C_4H_4O_6$	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	$Na_2C_4H_4O_6$	$K_2C_4H_4O_6$	$Rb_2C_4H_4O_6$
14,96	35,58	35,46	31,11	25,62	18,97

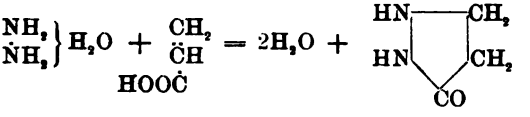
$Cs_2C_4H_4O_6$	$Tl_2C_4H_4O_6$	$NaHC_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$	$RbHC_4H_4O_6$	$CsHC_4H_4O_6$	$TlHC_4H_4O_6$
13,78	8,56	27,11	21,57	18,38	15,84	12,07.

Die beobachteten Drehungswinkel α_D^{20} der sauren Tartrate sind einander annähernd gleich, und die der neutralen, mit Ausnahme des Thalliumtartrats, ebenfalls. Die Drehung des neutralen Thalliumtartrats ist sehr abhängig von der Konzentration, und $[\alpha]_D$ betrug für Lsgg. folgender Gehalte:

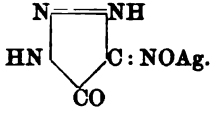
	0,7417	4,9619	14,060	27,230%
$[\alpha]_D$	8,56	4,58	2,68	2,28.

Das Thallium erhöht in verdünnten Lsgg. die Drehung der Weinsäure, in konzentrierten erniedrigt es dieselbe, indem die 27,23%ige Thalliumtartratlsg. im 300 mm-Rohr 1,6336°, die äquivalente Weinsäurelösung 3,24° dreht, während eine 0,7417%iger Thalliumtartratlsg. 0,1906°, eine äquivalente Weinsäurelsg. 0,089° dreht. Dies steht im Widerspruch zu der Beobachtung von GUYE, daſs die Lsg. von 26 Tartraten durchweg höher dreht als Weinsäurelsgg. von gleichem Weinsäuregehalt. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **102**. II. [16/11.* 93.] Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

R. v. Rothenburg, *Über das Pyrazolidon.* Aus Akrylsäure und Hydrazinhydrat oder Hydrazinacetat entsteht *Pyrazolidon*, K. 132—135°, unl. in Alkalien, l. in Säuren nach der Gleichung:



Mit der berechneten Menge Eisenchlorid wird das Pyrazolidon in Pyrazolon übergeführt u. kann aus dem alkal. Reaktionsprod. mit p-Toluoldiazosulfat als *Pyrazolon-(4)-p-azotoluol*, F. 219—220°, gefällt werden. Ammoniakal. Silberlösung wird vom Pyrazolidon reduziert, wurde das Pyrazolidon aber vorher mit salpetriger Säure behandelt, so wird durch Ammoniak und Silberlsg. das *Pyrazolon-(4)-isonitrososilbersalz* gebildet:



Aus Phenylhydrazin und Akrylsäure entsteht analog *(1)-Phenylpyrazolidon*, F. 119—121°, welches durch vorsichtige Oxydation in *(1)-Phenylpyrazolon*, F. 154—155°, übergeht. Das (1)-Phenylpyrazolon-(4)-isonitrososilbersalz entsteht analog der nicht phenylierten Verb., das (1)-Phenylpyrazolon-(4)-azobenzol schm. bei 149—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2972—75. 8/1. [5/12. 93.].) FROMM.

R. W. Bauer, *Eine aus Äpfelpektin entstehende Zuckerart.* Vf. erhielt bei der Verzuckerung Xylose, womit das Vorkommen von Xylan im Äpfelzellsaftpektin bewiesen ist. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 191. 22/12. 93.) SACHSSE.

Otto Fischer und **Robert Albert**, *Über das p-Amidotriphenylmethan.* Das von O. und G. FISCHER (**91**. I. 750) aus Benzhydrol u. Anilin dargestellte p-Amidotriphenylmethan wurde in das bei 99° schm. Cyanid verwandelt. Bei der Verseifung desselben wurde Triphenylmethan-p-carbonsäure dargestellt, die wie die o-Säure bei 161° schm., aber durch das Verhalten gegen Chromsäure davon unterschieden werden kann. Die o-Säure giebt dabei Diphenylphtalid, während die p-Säure in die bei 190° schm. *Triphenylcarbinol-p-carbonsäure* übergeht. Letztere ist identisch mit der von HEMILIAN aus Diphenylmethylphenylmethan 1874 dargestellten Säure. — Durch Kondensation wurden aus p-Amidotriphenylmethan *p-Benzylidenamidotriphenylmethan*, F. 135—136°, *o- und p-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan*, F. 114—115° u. 126 bis 127°, sowie *o-Oxybenzylidenamidotriphenylmethan*, F. 138°, dargestellt. Durch Eintragen von p-Diazotriphenylmethanchlorid in die alkoh. Lsg. von β-Naphtol wurde ein bei 150° schm., schön roter Farbstoff, das *Triphenylmethanazo-β-naphtol* dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3079—82. 8/1. Erlangen.) BODLÄNDER.

Wassily Salonina, *Über die Einwirkung von Natrium auf γ-Brompropylphenyläther.* (Vorläufige Mitteilung.) Um von der Fettreihe ausgehend Hexamethylen (Hexahydrobenzol), C_6H_{12}, resp. zunächst ein Hexamethylenglykolderivat zu erhalten, behandelte Vf. den γ-Brompropylphenyläther, $CH_2Br—CH_2—CH_2OC_6H_5$ (K. 211 bis 212° bei 200 mm; LOHMANN, **91**. II. 804) mit der theoretischen Menge Natrium in

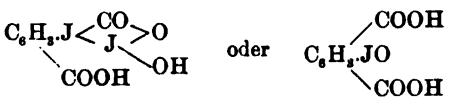
absol. Ä.-, resp. Bzl.-Lsg. u. erhielt hierbei neben Bromnatrium- u. Natriumphenolat in geringer Menge *Hexamethylenglykoldiphenyläther*, $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$ (F. 83°, Nadeln, ll. in Ä., Chlf., Bzl., h. A.; wl. in k. A.)

$$2CH_2BrCH_2CH_2OC_6H_5 + 2Na = CH_2OC_6H_5(CH_2)_4CH_2OC_6H_5 + 2NaBr.$$

Daſs in der That letzterer Körper vorliegt, ergiebt sich aus der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung u. aus dem Verhalten gegenüber starker Bromwasserstoffsäure (bei 150—160°, Rohr), resp. Jodwasserstoffsäure (bei 105—110°, Rohr), wobei Hexamethylenbromid, $C_6H_{12}Br_2$ (K. ca. 240—247°), resp. Hexamethylenjodid, $C_6H_{12}J_2$ (F. 6—7°, zunächst farblose, nicht ohne Zers. sd. Fl.; mit Wasserdämpfen leicht übergehend) resultieren.

Nach Robert Funk (S. 38) soll aus γ-Chlorpropylphenyläther und Na in äth. Lsg. Trimethylenphenyläther, $C_6H_5OC_6H_5$ (F. 78°) entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2987—88. 8/1. [9/12. 93.] Moskau. Techn. Hochschule.) Wachter.

Heinrich Abbes, *Über Jodterephtalsäure und Jodosoterephtalsäure.* Durch Oxydation des Natriumsalzes der m-Jod-p-toluylsäure (vgl. **93**. II. 432) mit Kaliumpermanganat entsteht *Jodterephtalsäure*, welche roh bei 274—276° schm., rein sublimiert; ihr neutrales Natriumsalz ist ll. in W., ihr neutrales Bariumsalz ist wl. in W., ll. in heiſsem W.; ihr neutrales Calciumsalz ist ll. in W.; ihr neutrales Phenylhydrazinsalz ist ll. in A. und W., unl. in Ä., ihr neutraler Methylester schm. bei 77—78°, der saure bei 186°. Beim Behandeln mit Chlor in Chlf.-Lsg. entsteht aus der Jodterephtalsäure ein Jodidchlorid. Durch Oxydation der Jodterephtalsäure mit HNO_3 oder mit saurer Permanganatlsg. oder durch Zersetzen des Jodidchlorids mit NaOH entsteht die *Jodosoterephtalsäure:*



F. 260°, deren saures Ammoniumsalz in langen Nadeln, deren saures Natriumsalz mit $2H_2O$ krystallisiert; ihr saures Calciumsalz ist wl. in W., l. in heiſsem W.; ihr saures Bariumsalz ist wl. in heiſsem W.; ihr saurer Methylester bildet weiſse Blättchen aus A. Phenylhydrazin reduziert die Jodosoterephtalsäure unter Stickstoffentwicklung, bei Anwendung eines Überschusses entsteht das Phenylhydrazinsalz der Jodterephtalsäure. — Die Amidometatoluylsäuren lassen sich nicht in Jodmetatoluylsäuren überführen, bei den darauf abzielenden Verss. entstehen stets Oxysäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2951—56. 8/1. [November 1893.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Fromm.

C. Häussermann und **Ed. Martz**, *Zur Kenntnis der Dinitroterephtalsäuren.* Die drei Isomeren wurden durch Digestion der Dinitro-p-xylole oder der Dinitro-p-toluylsäuren mit der 20-fachen Menge HNO_3 (D. 1,5) bei 140—170° erhalten. *o-Dinitroterephtalsäure*, (COOH : NO_2 : NO_2.COOH = 1 : 2 : 3 : 4), F. 290°, entsteht in der angegebenen Weise bei 170°. *m-Dinitroterephtalsäure*, (COOH : NO_2 : COOH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5), F. 255° unter Zers., entsteht auſser durch oben angegebene Oxydation durch Erhitzen von 1 Teil Mononitroterephtalsäure in einem Gemenge von 10 Teilen HNO_3 und 20 Teilen rauch. H_2SO_4. Ihr Bariumsalz wird durch Erhitzen mit W. auf 200—250° in 1,3,5-Dinitrobenzoësäuresalz u. Bariumcarbonat gespalten, m-Dinitrobenzol entsteht bei dieser Operation nicht, der Diäthylester der m-Dinitrosäure schm. bei 197°. *p-Dinitroterephtalsäure*, (COOH : NO_2 : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5), schm. über 280° und wird am besten aus p-Dinitro-p-toluylsäure, F. 194°, gewonnen. Ihr Bariumsalz ist ll. in W., ihr Diäthylester schm. bei 144°. Der aus dem p-Dinitroester durch Reduktion erhaltene *p-Diamidoterephtalsäureester*, F. 168°, ist identisch mit

dem von V. BAEYER (Ber. **19**. 430) auf anderem Wege erhaltenen Ester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2982—85. 8/1. [November 1893] Stuttgart.) FROMM.

O. Fischer und **J. Trost**, *Über Oxydation von Aminbasen mit Natriumsuperoxyd.* Durch Erwärmung von o-Amidophenol mit einer 10%igen Lsg. von Natriumsuperoxyd auf 80° wurden 8—10% vom angewandten o-Amidophenol in *o-Nitrophenol* verwandelt. In den Phenylendiaminen wird durch Natriumsuperoxyd nur eine Amidogruppe oxydiert, und es entstehen *o-, m- und p-Nitranilin*, F. 71,5°, 113 bis 114° u. 147°, in geringer Ausbeute. In schwach salzsaurer Lsg. wird o-Phenylendiamin durch Natriumsuperoxyd in salzsaures *Diamidophenazin* verwandelt, während m- und p-Phenylendiamin weiter oxydiert werden. Im o-p-Toluylendiamin, F. 99°, wird bei mäfsiger Temperatur nur eine Amidogruppe oxydiert, wobei *p-Nitro-o-toluidin*, F. 107°, entsteht; in der Hitze wird auch die zweite Amidogruppe in die Nitrogruppe übergeführt; das *o-p-Dinitrotoluol* hat F. 70,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3083 bis 3085. 8/1. Erlangen.) BODLÄNDER.

O. Hinsberg und **Fr. Funcke**, *Über Isobutenylphenylenamidin.* Nach HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1585) reagieren aromatische o-Diamine mit einwertigen Aldehyden der Fettreihe unter Bildung von alkylierten oder nicht alkylierten Anhydrobasen. Diese Regel wurde von anderen Forschern bestätigt, nur LASSAR-COHN (**89**. II. 1045) beobachtete, dafs o-Phenylendiamin mit Isobutylaldehyd einen Körper der Formel $C_{10}H_{14}N_2$ statt einer Anhydrobase $C_{10}H_{12}N_2$ liefere. Bei Wiederholung der Verss. LASSAR-COHN's konstatierten Vff. auch hier einen normalen Reaktionsverlauf:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CHO.C_3H_7 = C_6H_4{<}\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}{>}C.C_3H_7 + H_2 + H_2O,$$

unter Bildung von *Isobutenylphenylenamidin*. Zum Vergleich wurde derselbe Körper durch Erhitzen von Isobuttersäure mit o-Diamidobenzol im Druckrohr bei 200° dargestellt. — P. GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2208) hatte früher aus o-Phenylendiamin und Traubenzucker einen von ihm *Gluco-o-diamidobenzol* genannten Körper dargestellt und diesem die Konstitution (I.) zuerteilt:

I. $C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}{>}CH.CO.(CHOH)_3CH_2OH$ II. $C_6H_4{<}\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}{>}C.(CHOH)_4CH_2OH.$

Vff. halten es für wahrscheinlich, dafs Traubenzucker wie ein einfacher einwertiger Aldehyd auf o-Phenylendiamin einwirke, und dafs der GRIESS'schen Verb. die Konstitution (II.) zukomme, zumal die Verb. sehr beständig ist, auch gegen FEHLING'sche Lsg. — Verss. über die Einw. von Propylaldehyden und anderen aliphatischen Aldehyden auf o-Diamine sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3092—94. 8/1. [23/12. 93.] Genf. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Eug. Bamberger und **F. Kuhlemann**, *Über Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon. (XI. Mitteilung über gemischte Azokörper.)* Ketone u. Aldehyde, welche den Komplex $(CO.CH_2.CH_2.CO)$ enthalten, geben bei erschöpfender Behandlung mit alkal. Diazobenzol *Diformazyl*, $\begin{matrix}H_5C_6N_2\\H_5C_6HN_2\end{matrix}{>}C-C{<}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, braune Blättchen, l. mit roter Farbe, F. 226°, sll. in Bzl. und Chlf., l. in heifsem A., wl. in A., fast unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit indigblauer Farbe. Sein Sulfat beginnt bei 116° zu schm. und zers. sich bei 232°, sein Chlorhydrat zers. sich bei 248°, beide Salze sind wl. in saurem W. So entsteht das Diformazyl aus Lävulinsäure, neben Eg. und CO_2, aus Hydrochelidonsäure neben Bernsteinsäure, aus Dioxyweinsäureosazon (Tartrazin) neben CO_2. Durch alkoh. Schwefelammonium wird das Diformazyl in der Kälte in Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin), F. 226°, übergeführt (vgl. **93**. II. 1004 und WIDMANN (Seite 34). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2978—82. 8/1. [7/12. 93.]. FROMM.

R. Albert, *Phenolphtaleïnanilid und Orcinphtaleïnanilid.* Dem von FISCHER und HEPP (**93**. II. 811) beschriebenen farblosen Fluoresceïnanilid ähnliche Produkte wurden durch Einw. von Anilin auf Phenolphtaleïn und Orcinphtaleïn erhalten; dieselben sind farblos und lösen sich farblos in Alkalien. Das *Phenolphtaleïnanilid*, $C_6H_4.C(C_6H_4.OH)_2$ / $O:C—N.C_6H_5$, hat F. 279° und ist sehr beständig; mit Jodmethyl giebt es den bei 192° schm. Dimethyläther. *Orcinphtaleïnanilid* schm. über 300° und bildet einen gleichfalls bei 300° noch nicht schm. Dimethyläther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3077—79. 8/1. Erlangen.) BODLÄNDER.

C. Schall, *Über eine physikalische Modifikation des β-Carbodiphenylimids und β-Carbodi-p-tolylimids.* β-Carbodiphenylimid (**92**. II. 712) wird durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen und rasches Abkühlen in *γ-Carbodiphenylimid* verwandelt. Das letztere schm. bei 96—99° und verwandelt sich durch Erhitzen auf 108—130° wieder in β-Carbodiphenylimid, F. 158—160°. β-Carbodi-p-tolylimid bleibt bei der gleichen Behandlung harzig und erstarrt erst bei längerem Verweilen im Exsikkator bei 0° zu einem Körper, der bei 60—70° schm. und nicht wieder in die β-Modifikation verwandelt wird. Die Derivate beider Körper verhalten sich ebenso, so existiert z. B. das Tri-p-tolylguanidin in zwei ineinander überführbaren Modifikationen, welche bei 46—50°, bezw. bei 123—124° schm. Die niedriger schmelzenden Modifikationen sind alle amorph. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3064—65. 8/1. [16/12. 93.] Zürich. Univ.-Lab.) FROMM.

J. T. Hewitt, *Isomerie in der Azoreihe.* (Vorl. Mitt.) Aus o-Chlornzobenzol und Phenol entsteht *o-Chlorbenzolazophenol*, wl. in W., F. 85°, gelbe Nadeln. Durch einstündiges Erhitzen auf 80° geht das letztere in eine isomere rote Modifikation, F. 96°, über. Beide Modifikationen geben das gleiche Acetat, F. 100°, und das gleiche Benzoat, F. 131°. Analog entsteht aus m-Chlorazobenzol das *m-Chlorbenzolazophenol* in zwei Modifikationen, einer braun-violetten und einer gelben, F. 135°. Das Acetat schm. bei 92°, ihr Benzoat bei 118°. *p-Chlorbenzolazophenol*, F. 154°, wurde nur in einer Modifikation erhalten; das Acetat schm. bei 160°, das Benzoat bei 154°. Das Auftreten dieser Isomerien läfst sich entweder durch tautomere Formeln erklären:

oder durch die HANTZSCH'sche Hypothese über die Stickstoffisomerie mit folgenden Formeln:

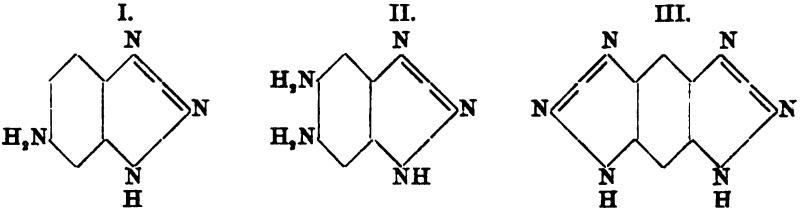
$$\begin{matrix} C_6H_4Cl.N \\ C_6H_4OH.\ddot{N} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_4Cl.N \\ \ddot{N}.C_6H_4OH \end{matrix}$$

Eine Entscheidung hat bisher nicht getroffen werden können, da die Derivate der Isomeren identisch sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2975—78. 8/1. [6/12. 93.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FROMM.

R. Nietzki und **Norbert Prinz**, *Zur Kenntnis der Azimide.* Durch Reduktion des Nitroazimidobenzols mit Zinnchlorür und Salzsäure, Entzinnen des gebildeten Zinndoppelsalzes mit H_2S u. Fällen der Lsg. mit NH_3 entsteht das *Amidoazimidobenzol*, I., F. 162°, aus W.; dasselbe bildet ein Dichlorhydrat, welches bei 100° in ein Monochlorhydrat übergeht; da das Azimidobenzol auch schwach saure Eigenschaften hat, bildet es auch ein Silbersalz; beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat, F. 248°. In stark saurer Lsg. läfst sich das Amidoazimidobenzol diazotieren, versetzt man aber die Lsg. des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so entsteht ein Körper, F. über 300°, $N_3.C_6H_4.N : N.C_6H_3.NH_2.N_3$; welcher

sich in Alkalien und deren Carbonaten löst. Analog entsteht aus Diazosulfanilsäure und dem Azimid ein Körper $HSO_3.C_6H_4.N : N.C_6H_3.NH_2.N_3$. Dafs die Diazogruppe ein Wasserstoffatom des Benzolkernes ersetzt hat, geht daraus hervor, dafs bei der Reduktion ein *Diamidoazimidobenzol* entsteht. Das neue Diamin ist ein o-Diamin, wahrscheinlich II., da dasselbe mit o-Diketonen Azine bildet. Das Chlorhydrat des Diamidoazimidobenzols wird durch Natriumnitrit in *Diazimidobenzol*, III., F. über 300°, verwandelt. Das Diazimidobenzol ist gegen konz. HNO_3 beständig und wird

I. II. III.



aus der Lsg. in HNO_3 durch W. wieder ausgeschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2956—60. 8/1. [3/12. 93.] Basel. Univ.-Lab.) FROMM.

Gust. Komppa, *Über eine neue Synthese des Cumarons.* Das o-Nitro-ω-chlorstyrol, F. 57,5—58,5° (vgl. LIPP Ber. **17**. 1070), wird mit Zinnchlorür u. HCl zur entsprechenden Amidoverb., F. 55,5—56,5°, reduziert, deren Platindoppelsalz braungelbe Nadeln bildet, und deren Acetylderivat bei 158—159° schm. Durch Diazotieren der Amidoverb. wird *o-Oxy-ω-chlorstyrol*, F. 54,5—55,5°, $C_6H_4<^{CH:CHCl}_{OH}$, gewonnen. Das Phenol ist ll. in A., Ä., Bzl. und heifsem Lg., wl. in kaltem Lg. und W. und geht bei der Behandlung mit siedender, ziemlich konz. KOH in *Cumaron*, K. 172—174°, $C_6H_4<^{CH:CH}_{O}$, über. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Cumarons streng bewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2968—72. 8/1. [5/12. 93.] Helsingfors. Univ.-Lab.) FROMM.

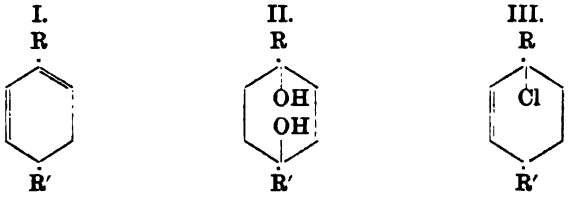
O. Wallach, *Über Isomerien innerhalb der Terpenreihe.* In der Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe bemerkt v. BAEYER (S. 152), dafs eine geometrische Isomerie innerhalb der Terpinreihe noch nie beobachtet worden sei, obgleich sie sich ohne weiteres nachweisen lasse, und bespricht dann aus dem Terpin ableitbare isomere Dipentendihydrochloride und -dihydrobromide. Vf. verwahrt sich nun gegen den etwaigen Vorwurf, das thatsächliche Vorhandensein geometrischer Isomerie bei den Hydrocymolderivaten der Terpen- und speziell auch derjenigen der Terpinreihe übersehen zu haben.

Den Beweis für die Existenz von zwei verschiedenen inaktiven Modifikationen von Dipentenverbb. führte Vf. in der 11. Abhandlung über Terpene (**89**. II. 183), aus welcher die betr. Stellen zitiert werden. Die Entdeckung, dafs sich aus Terpin zwei ganz verschiedene, gut charakterisierte Dipentendijodhydrate erhalten lassen, führte Vf. zu Verss., die entsprechenden zwei verschiedenen Dichlor- und Dibromhydrate zu isolieren; Vf. konnte jedoch keine Präparate mit ganz scharfen Merkmalen gewinnen.

In weiterer Verfolgung der vom Vf. vorausgesetzten Isomerieverhältnisse schlug Vf. einen anderen Weg ein, welcher in der 20. Abhandl. (**92**. II. 413) vorgezeichnet ist, welche Verss. aber ihren Abschlufs noch nicht erreicht haben.

Hinsichtlich der Beziehungen der Dipentenverbb. zum Terpin machte Vf. jüngst (**93**. II. 1056) darauf aufmerksam, dafs die Stellung der Äthylenbindungen $\Delta 1,5$ (oder 3,5) im Dipenten anzunehmen ein Bedenken haben könnte, indem die Formel

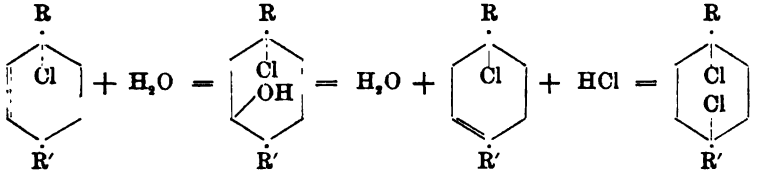
(I.) für Dipenten die Beziehung zum Terpin von der wahrscheinlichsten Formel (II.) nicht durchsichtig erscheinen läfst.



Dipentendijodhydrat entsteht nämlich ebenso leicht durch Schütteln des Terpins mit HJ, wie beim Zusammenbringen von Dipenten mit HJ. Es ist aber schon in den früheren Mitteilungen des Vfs. implizite enthalten, dafs die Anschauung, Dipenten gehe durch direkte Addition von Halogenwasserstoff in Terpinderivate über, nicht richtig sein kann.

Trockenes Dipenten addiert, mit trockener Salzsäure behandelt, nur ein Mol. HCl, so dafs dasselbe genau wie Carvon eine leicht u. eine schwer lösliche Doppelbindung (s. auch v. BAEYER **93**. I. 942) enthält. Letztere ist bei Carvon sehr wahrscheinlich (**93**. II. 1056) die Bindung $\Delta 5$, welche auch im Dipenten als die schwer löaliche angesehen werden kann. Dipentenmonochlorhydrat bekommt daher die Formel III.

Mit feuchter Salzsäure entsteht aus dem Monochlorhydrat sofort das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}.2HCl$, und zwar unter Bindungsverschiebung wahrscheinlich in folgendem Sinne:

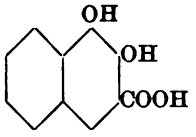


Hierbei ist anzunehmen, dafs bei der Salzsäureentziehung aus Dipentendihydrochlorid auch eine Bindungsverschiebung (vielleicht unter vorübergehender Bildung von Terpinolen) eintritt.

Die eben angenommene Stellung (1,4) der Halogenatome in den Dihydrohalogenadditionsprodd. des Dipentens läfst hinsichtlich einer Isomerie nur die cis-trans-Formen im Sinne v. BAEYER's zu. Bei einer eventuellen 2,5- oder 1,3- oder 1,2-Stellung der Halogene werden dagegen infolge asymmetrischer Kohlenstoffatome inaktive racemische Modifikationen möglich sein, und wäre eventuell der Aufbau der isomeren Jodide aus zwei aktiven Komponenten der Limonen-Reihe möglich. Solche Beziehungen zwischen Limonen, resp. Dipentenderivaten und Terpin machen es verständlich, weshalb man die Bildung aktiver Dihydrohalogenadditionsprodd. des Limonens nie beobachtet hat, während man doch aktive Limonenhydrochlornitrolamine kennt. In letzteren müssen stets asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen, in ersteren nicht. Falls bei der Aufnahme von Halogenwasserstoff durch Limonen nicht beide Halogene an die Alkylgruppen tragenden Kohlenstoffatome treten, sind optisch verschiedene Modifikationen auch bei den Dihalogenderivaten sofort möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3072—77. 8/1. [22/12. 93.].) WACHTER.

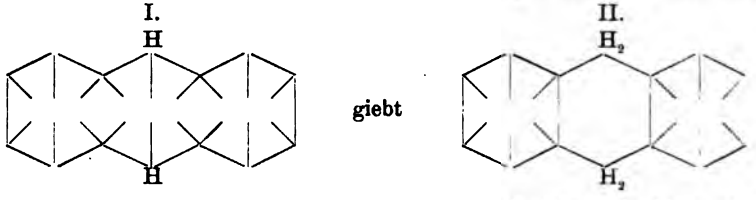
Richard Möhlau, *Die Konstitution der β-Naphtolcarbonsäure, F. 216°*. Vf. bringt in Gemeinschaft mit KRIEBEL und ROBERTSON zu den bereits bekannten zwei neue Beweise dafür, dafs die fragliche Säure die 2,3-Oxynaphtoësäure ist. — Die

Säure giebt mit α-Diazonaphtalinchlorid eine Naphtalinazo-β-oxynaphtoësäure, letztere bei der Reduktion eine Amido-β-oxynaphtoësäure, welche mit derjenigen Amidosäure identisch ist, die durch Reduktion der Nitroso-β-oxynaphtoësäure von v. KOSTANECKI erhalten wurde. Bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 geht die Amidosäure in eine Dioxynaphtoësäure über, welche mit der *β-Naphtohydrochinoncarbonsäure*, F. 207°, von SCHMITT identisch ist. Da die β-Naphtolcarbonsäure eine o-Oxysäure ist, so ergiebt sich für die Dioxynaphtoësäure, nebenstehende Formel, und für die β-Naphtolcarbonsäure die Konstitution einer 2,3-Oxynaphtoësäure.



Durch Erhitzen der β-Naphtolcarbonsäure mit Ammoniak auf 260—280° entsteht *β-Amidonaphtoësäure*, F. 211—212°. Behandelt man das Diazosulfat dieser Amidosäure in der Kälte in absolut alkoh. Lsg. mit Kupferpulver, so entsteht β-Naphtoësäure, F. 181—182°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 3065—67. 8/1. [16/12. 93.] Dresden. Techn. Hochsch.) FROMM.

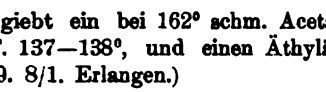
Eug. Bamberger und **Felix Hoffmann**, *Über Dihydroanthrol und Dihydroanthramin.* Bei Zugrundelegung der cyklischen Formel I. für das Anthracen ergiebt sich, dafs dasselbe nur zwei Wasserstoffatome aufnehmen kann, da es dadurch in einen Körper der Konstitution II. mit zwei Benzolringen übergeht, die als solche



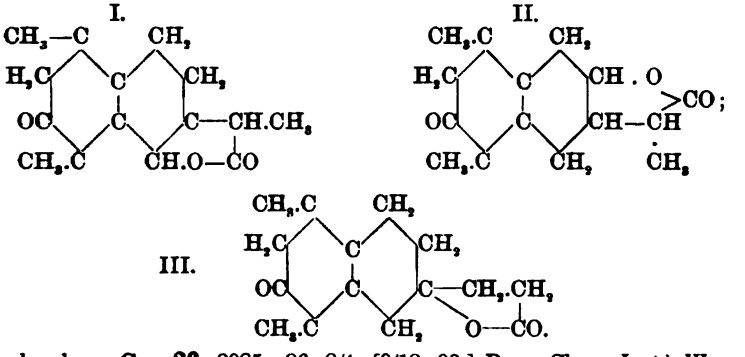
nicht weiter hydrierbar sind. In der That zeigt sich hierin ein Unterschied der Anthracenderivate gegenüber den entsprechenden des Naphtalins, welche unter denselben Bedingungen 4 Atome Wasserstoff addieren, unter welchen Anthrol und Anthramin nur zwei aufnehmen. Das durch Einw. von Natrium in alkoh. Lsg. auf Anthrol dargestellte *Dihydroanthrol* bildet weifse, atlasglänzende Blättchen vom F. 129,5°. Auch in amylalkoh. Lsg. läfst es sich durch Natrium nicht weiter reduzieren. Unter Bedingungen, unter welchen Anthrol durch Säuren leicht und vollständig ätherifiziert wird, giebt Dihydroanthrol keinen Äther. Auch das Verhalten des Dihydroanthrols gegen NH_3 und Acetamid beweist seine phenolartige Natur; denn während Anthrol durch diese Substanzen leicht in Anthramin übergeführt wird, bleibt Dihydroanthrol bei gleicher Behandlung stickstofffrei. Das Acetyldihydroanthrol hat F. 148°, das Benzoylderivat F. 124° u. der Äthyläther F. 107°. *Dihydroanthramin* unterscheidet sich von dem Anthramin durch sein dem Anilin ähnlicheres Verhalten; es ist farblos, l. sich leicht auch in den verdünntesten Säuren, bildet damit beständige Salze u. wird durch salpetrige Säure, welche Anthramin nur in eine Isonitrosoverb. verwandelt, in ein Diazoderivat übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3068—72. 8/1. München. Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

Otto Fischer und **Heinrich Schütte**, *Über einige Synthesen der Akridinreihe und über 2,7-Phenylamidonaphtol.* Durch Reduktion von o-Nitrodiphenylmethan mit Zinn und HCl wurde *o-Amidodiphenylmethan* als ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl gewonnen, das ein bei 175° schm. salzsaures Salz, ein bei 135° schm. Acetylderivat und durch Leiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd *Akridin* giebt. — Durch längeres Erhitzen von 2 Mol. β-Naphtol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin auf 300° wurde *Dinaphtyl-m-phenylendiamin* dargestellt, welches bei 192° u. nicht, wie RUHE-

MANN angiebt, bei 126° schm. Erhitzt man dieses mit Benzoësäure und Chlorzink oder sein Dibenzylderivat mit Chlorzink, so entsteht ein tiefroter, bei 244° schm. Farbstoff der beistehenden Formel, welcher als *β-Naphtalidomesophenylphennaphtakridin* zu bezeichnen ist. Das von KALLE & Co. patentierte 2,7-Phenylamido-β-naphtol (**92**. I. 471) giebt ein bei 162° schm. Acetat, ein bei 137° schm. Benzoat einen Methyläther, F. 137—138°, und einen Äthyläther, F. 164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3085—89. 8/1. Erlangen.) BODLÄNDER.

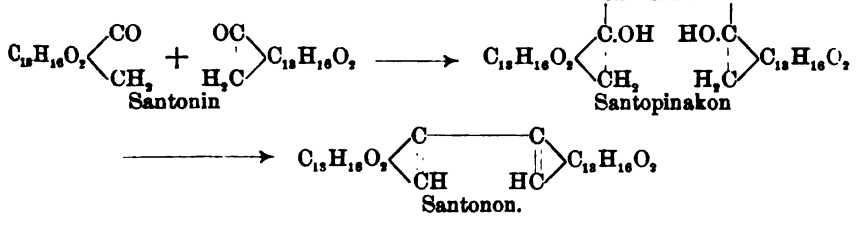


A. Andreocci, *Über das Santonin.* Vf. erwidert JOSEPH KLEIN (**93**. II. 1095), daſs die Verss. von CANNIZZARO und CARNELUTTI, GUCCI u. GRASSI, CANNIZZARO und GUCCI und die seinigen bloſs die Konstitution der verschiedenen santonigen Säuren und der zwei Desmotroposantonine nachweisen. Indirekt beweisen sie die relative Stellung des Ketoncarbonyls und des Propionsäurerestes im Santonin, woher sich die santonigen Säuren und die Desmotroposantonine ableiten, und führen ferner zu der Annahme, daſs der Anschluſs des Laktonringes im Santonin zwischen dem Propionsäurereste u. dem tetrahydrierten Ringe des Naphtalins stattfindet. Ob dieser Anschluſs mit einem in der α- oder β-Stellung des hydrierten Naphtalinkernes befindlichen Hydroxyl statt hat, ist nicht zu ersehen, und haben daher folgende zwei Formeln (I. und II.) gleiche Berechtigung, während die Formel III sehr wenig wahrscheinlich ist.

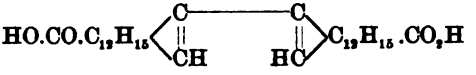


(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2985—86. 8/1. [9/12. 93.] Rom. Chem. Inst.) WACHTER.

G. Grassi-Cristaldi, *Über Santonon.* Da KLEIN (**93**. II. 1095) auf seiner Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ für Santonon an Stelle jener vom Vf. zuerst bewiesenen $(C_{15}H_{17}O_2)_2$ beharrt, verweist Vf. auf die Originalmitteilungen (**92**. II. 530. 871), in welchen die Elementaranalysen veröffentlicht sind. Diese Analysen, das ganze Verhalten der Santonone u. die Ähnlichkeit dieser mit den Hyposantoninen lassen annehmen, daſs das Santonin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure die Pinakon-Kondensation erleidet:



Da nach Vf. durch Einw. von HCl auf Santonon in alkoh. Lsg. (Methylalkohol, J. KLEIN, **93**. I. 39) der Methyläther einer dem Santonon isomeren Säure:



entsteht, ist bewiesen, daſs Santonon keine lactidartige Beschaffenheit hat.

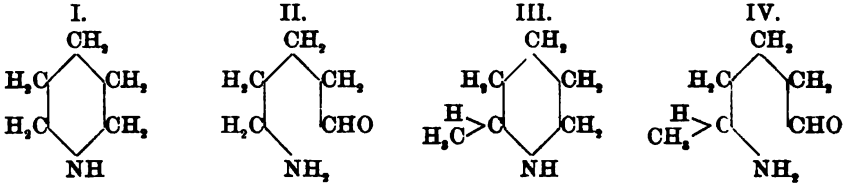
Die Vereinigung der beiden Moleküle, welche durch zwei Ketonkohlenstoffatome erfolgt, wird überdies dadurch bewiesen, daſs durch trockene Destillation des Bariumsalzes einer Säure, welche durch Oxydation des Santonons entsteht, bald Dixylyl, bald Diphenyl resultiert, je nachdem die Oxydation mehr oder weniger verlängert wurde.

Durch obige Thatsache ist nochmals bewiesen, daſs der Ketonsauerstoff des Santonins sich in dem dimethylierten Ringe des Naphtalinkernes befindet, und bleibt nach CANNIZZARO noch die Stellung der Laktonbindung im Ringe, welcher den Propionsäurerest enthält, zu bestimmen übrig. Für das Santonin ergeben sich daher bis jetzt folgende Formeln:

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2988—90. 8/1. [9/12. 93.] Rom. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Richard Wolffenstein, *Oxydation des Piperidins und des α-Pipecolins mit Wasserstoffsuperoxyd. II.* Wie Vf. früher (**92**. II. 791) zeigte, entsteht aus Piperidin (I.) mittels der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd *Amidovaleraldehyd* (II.) (F. 39°; K. 110—111° bei 55 mm, demantglänzende Krystalle durch Extraktion aus saurer Lsg. mittels Ä.).

Bei Einw. von mehr H_2O_2 auf Piperidin resultieren Ameisensäure, Buttersäure und Glutarsäure.

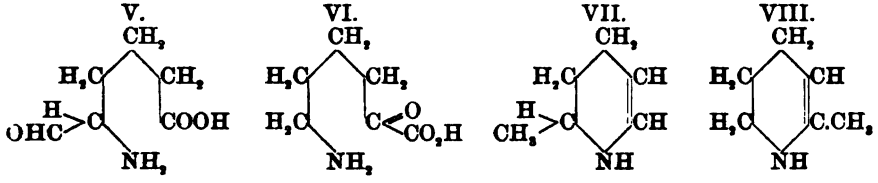


Amidovaleraldehyd liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure das *essigsaure Hydrazon*, $C_{18}H_{21}N_3O_2$ (F. 130°, Krystalle aus h. A.), wird als Bindeglied zwischen der Fettreihe u. Pyridinreihe durch Zink u. Salzsäure quantitativ wieder zu Piperidin reduziert u. giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure im geringsten Überschuſs in intensiver Oxydation Bernsteinsäure. Auch das dem Amidovaleraldehyd analoge Oxynikotin wird durch Zn u. HCl zu Nikotin reduziert.

Eine konz. wss. Lsg. von salzsaurem Amidovaleraldehyd liefert mit konz. Natriumdisulfitlsg. *Piperidinsulfosäure*, $C_6H_{11}NSO_3$ (F. 180°, prismatische Nadeln aus A.).

Oxydation des α-Pipecolins mit Wasserstoffsuperoxyd. Bei Einw. von H_2O_2 (3%ig. Lsg.; ein Drittel mehr, als zur Einführung von 1 At. O nötig) auf α-Pipecolin (III.) (K. 118—119° bei 753 mm) resultieren *Amidocapronaldehyd* (IV.), $C_6H_{13}NO$ (K. 116—117° bei 60 mm), u. eine Aldehyd- oder Ketonsäure (V. od. VI.).

Der Amidocapronaldehyd zeigt die gröfste Analogie mit dem Amidovaleraldehyd. Beim raschen Eindampfen mit HCl liefert der reine Amidoaldehyd das *salzsaure Salz*, $C_6H_{12}NO.HCl$ (F. 116°, aus Aceton-A.), beim langsamen Eindampfen entsteht hingegen hierbei ein Sirup, und es resultiert nach weiterem Erwärmen u. Behandeln mit A. infolge spontaner Ringschliefsung unter Wasseraustritt sekundäres *Tetrahydro-α-picolin* oder *α-Pipecolein* (VII), $C_6H_{11}N$ (K. 123,5—125,5° bei 750 mm), welches auch bei der Destillation des trockenen Amidocapronaldehyds mit festem Kali über freier Flamme erhalten wird und wohl mit dem von LADENBURG (**87**. 962) durch Einw. von Brom auf α-Pipecolin gewonnenen Tetrahydropicolin identisch ist. Verschieden hiervon ist das LIPP'sche Pipecolein (VIII).



Bei Behandlung von α-Pipecolin mit mehr H_2O_2 geht die Oxydation weiter, und es resultieren Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, so dafs demnach Spaltung eingetreten war. α-Picolin ist daher gegen H_2O_2 viel widerstandsfähiger wie das α-Pipecolin.

Die Amidoaldehyde (siehe auch E. FISCHER **93**. I. 385. 828) sind also die wahren Bindeglieder zwischen der Fettreihe und den stickstoffhaltigen Ringen und lassen sich durch einfache Eingriffe in Glieder dieser Körperklassen umsetzen. Es erscheint uns hier das Piperidin nur als ein ringförmig konstituiertes, durch ein Stickstoffatom geschlossenes Derivat der Fettreihe. Von diesem Gesichtspunkte aus läfst sich auch die Bildung des Pyridinringes in den Alkaloïden einfach und natürlich verstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2991—98. 8/1. [13/11. 93.*] Breslau. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Rudolf Emmerich, *Bericht über Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* I. Anknüpfend an seine mit TSUBOI ausgeführten Unterss. über die Ursache der Cholera bespricht Vf. zunächst die Bedeutung der Nitrate des Trinkwassers in ihrer Beziehung zu der Cholera. Bei Tieren läfst sich bekanntlich keine Cholera erzeugen, und sie erkranken auch nicht spontan daran, weil der tierische Darm den Cholerabacillen scheinbar nicht nur ungünstige Bedingungen darbietet, sondern sie scheinbar rasch vernichtet. Um bei Tieren choleraähnliche Erkrankung hervorzubringen, mufs man erstens sehr grofse Mengen Cholerabacillen einführen und zweitens Nitrate, die von den Cholerabacillen zu Nitriten reduziert werden. Zur Erzielung eines besonders heftigen Krankheitsverlaufs ist es aufserdem erforderlich, Zucker und andere im Darm säurebildende Kohlehydrate zu verfüttern, um N_2O_3 in Freiheit zu setzen. Hunde zeigen unter diesen Verhältnissen choleraähnliche Erkrankung mit den Symptomen der Nitritvergiftung: die Schleimhäute werden cyanotisch, und das Blut wird braunrot und zeigt viel Methämoglobin an. Gleiches geschieht beim Menschen, wenn er Cholerabacillen verschluckt und gleichzeitig Nitrate mit dem Trinkwasser, Bier, Gemüsen (Rot- und Weifsrüben, Blumenkohl, Salat), Schinken, Pökelfleisch, Wurst etc. genossen hat; die Reduktion zu Nitrit ist jedoch im Menschendarm weit stärker, da sich in ihm der Cholerabacillus im Gegensatz zum Tier rapid vermehrt. Nitrite wirken zudem weit

giftiger auf den Menschen als auf das Tier: 0,2 g Nitrit töten ein Kaninchen von 2 kg und vergiften einen 70 kg schweren Menschen stark. Bei Abwesenheit von Nitriten erzeugt der Cholerabacillus im Menschendarme keine schwere Erkrankung, sondern nur eine harmlose, durch Milchsäurebildung der Cholerabacillen bedingte Diarrhöe. Selbst bei leichten Diarrhöen findet man in Zeiten der Cholerepidemien sehr zahlreiche Cholerabacillen, die sich mangels von Nitraten im Darm nicht entfalten können. — Im Lichte der Erkenntnis der Cholera als Nitritvergiftung gewinnt die quantitative Bestimmung des N_2O_5 im Trinkwasser eine besondere Bedeutung. Schon früher wurde sowohl in Indien wie in Europa oft behauptet, dafs die Intensität und Extensität der Cholera von dem N_2O_5-Gehalt des Trinkwassers abhängig sei. REICH zeigte 1867, dafs in den Straßen Berlins die Choleramortalität mit dem N_2O_5-Gehalt des Brunnenwassers stieg und fiel. Der Ausbreitung der Cholera ist jedenfalls erfolgreich entgegen zu wirken, wenn man einerseits nitrathaltige Nahrungsmittel vermeidet und andererseits für die Ernährung der armen Bevölkerung mit Fleisch in Volksküchen Sorge trägt. — Zur Orientierung über den N_2O_5-Gehalt von Trinkwässern hält Vf. die Indigotitriermethode für ausreichend, für genauere Unters. empfiehlt er die von L. SPIEGEL modifizierte Methode von SCHULZE-TIEMANN. Zweckmäßig wendet man außer dem von SPIEGEL (**90**. II. 118) angegebenen Entwickelungskolben auch den SCHIFF'chen Sammelapparat an. [Das erprobte Verf. von ULSCH (**90**. II. 926) dürfte noch schneller zum Ziele führen. D. Ref.] Die chemische Unters. ist eventuell auch verwertbar zum Nachweis einer stattgehabten Infektion eines Brunnenwassers mit Cholerabacillen, selbst wenn diese daraus wieder verschwunden sind, jedoch nur, wenn große Mengen von Cholerabacillen in das W. gebracht wurden. (Wird fortgesetzt.) (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 42—44. München. Hyg. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

J. Kuprianow, *Beiträge zur Biologie der Vibrionen. Erste Mitteilung.* Die Prüfung erstreckte sich auf die Vibrionen der asiatischen Cholera, den Vibrio FINKLER-PRIOR, Vibrio METSCHNIKOFF, DENEKE u. aquatilis u. hatte den Zweck, festzustellen, ob diese morphologisch zu derselben Gruppe gehörenden Bakterien alle dieselbe Milchsäure bilden. Die Kulturflüssigkeit enthielt 1% Pepton, 5% Glykose u. 2,6% Calciumcarbonat. Vom Vibrio aquatilis war nur inaktive Milchsäure erzeugt worden, während die übrigen vier Vibrionen aktive, und z. B. DENEKE die rechtsdrehende, der KOCH'sche, FINKLER'sche u. METSCHNIKOFF'sche die linksdrehende Modifikation lieferten. Der Cholerabacillus hatte am meisten Zucker gebraucht und die größte Menge Milchsäure gebildet, der Vibrio DENEKE am wenigsten Zucker gebraucht und wenig Milchsäure produziert. Bei den übrigen Vibrionen geht der Verbrauch von Zucker u. die Bildung von Milchsäure nicht Hand in Hand; es müssen also außer der Milchsäure noch andere Prodd. in wechselnder Menge entstehen. (Auf die Bildung von Propionsäure, auf die noch von keiner Seite aufmerksam gemacht worden ist, möchte Ref. an dieser Stelle auf Grund eigener Verss. hinweisen. D. Ref.) Vf. konnte in sterilen Nährböden oben bezeichneter Zus. bei dreiwöchentlicher Einw. des Alkali auf Zucker bei Bruttemperatur keine Milchsäure nachweisen, wodurch der Einwand beseitigt ist, daß die in den mit Vibrionen geimpften Kulturfil. gefundene Milchsäure das Produkt der gegenseitigen Einw. von Soda auf Zucker ist. (Arch. Hyg. **19**. 282—90. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Emil Bunzl-Federn, *Über einen neuen, für Tiere pathogenen Mikroorganismus aus dem Sputum eines Pneumoniekranken.* Der vom Vf. aus dem Sputum eines an einer Lungenentzündung erkrankten Menschen isolierte Mikroorganismus ist für Tiere stark pathogen und zeichnet sich durch einen besonderen Formenreichtum aus, indem er je nach dem Nährmedium, in dem er gezüchtet wird, alle Bilder vom Coccus bis zum langen gewundenen Faden darbieten kann. Mit dem von KLEIN als Erreger

einer Pneumonieepidemie beschriebenen Mikroorganismus ist er nicht identisch. (Arch. Hyg. **19**. 326—32. Hyg. Inst. der Deutsch. Univers. Prag.) PROSKAUER.

Hans Schöfer, *Über das Verhalten von pathogenen Keimen in Kleinfiltern.* Aus allen bisher vorliegenden Verss. über die Zurückhaltung von Bakterien durch die Kieselguhrfilter von NORDMEYER-BERKEFELD darf man das Urteil dahin zusammenfassen, daſs dieselben — von einzelnen bei Beginn der Filtration sich als undicht erweisenden Filtercylindern abgesehen — als keimdicht anzusehen sind. Bei niederer Temperatur, welche die Vermehrung von Keimen in den Filtern hintenzuhalten im stande ist, liefern dieselben durch Wochen keimfreie Filtrate, bei höheren Temperaturgraden aber, bei welchen auch im gewöhnlichen W. eine Vermehrung von Keimen stattfindet, erfolgt Durchwachsen derselben. Dieses steht in innigem Zusammenhange mit der Vermehrung der Keime und findet nur bezüglich solcher Arten statt, welche in dem W. die Bedingungen für ihre Vermehrung, entsprechende Temperatur und Nährmaterial, finden. Pathogene Keime, wenigstens Thyphus- u. Cholerabakterien, welche in gewöhnlichem, zur Filtration gelangendem W. diese Bedingungen für ihre Vermehrung nicht finden, wachsen dementsprechend durch die Filter nicht hindurch; es geschieht dies jedoch, wie Vf. durch Verss. nachzuweisen sucht, nur in den Fällen, wo dem W. zugleich eine entsprechende Menge künstl. Nährmaterials zugesetzt worden war. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 685—93. [17/10. 93.] Wien.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Edmund Jensch, *Beiträge zur Galmeiflora von Oberschlesien.* Auf Halden des metallarmen, lettigen, sogen. weiſsen Galmeis mit 0,72—1,06% PbO, 15,11—17,75% $ZnCO_3$ und 0,84—0,91% $Zn_2SiO_4.H_2O$ wachsende Pflanzen, namentlich Tussilago Farfara und Polygonum aviculare zeigten in der Entwicklung gröſsere Abweichungen von den auf zinkfreiem Boden wachsenden Pflanzen. Die Analyse des den Wurzeln anhaftenden Bodens ergab beim Vergleich mit dem aus gröſserer Entfernung von den Pflanzen genommenen Boden, daſs nur das Carbonat, nicht aber das Silikat von den Pflanzen resorbiert worden war. Bei der Bestimmung von W., Trockensubstanz und Asche verschiedener Organe beider Pflanzen und deren Vergleichung mit denselben Organen auf zinkfreiem Boden wachsender Pflanzen ergab sich eine starke Vermehrung der Feuchtigkeit und der Asche bei den Galmeipflanzen; die Zunahme der Asche kann von einer Reizwirkung der aufgenommenen Zinksalze herrühren oder von Phosphorsäurehunger, da die Halden fast phosphorfrei sind. Die Asche enthielt folgende Mengen $ZnCO_3$ in Prozenten:

Tussilago			Polygonum		
Wurzeln	Blattstiel	Blattscheibe	Wurzeln	Stengel	Blätter
2,51—3,26	1,75—1,63	2,90—2,83	1,77—1,93	2,25—2,86	1,24—1,49

Bleioxyd war nicht nachweisbar. Wurzeln und Blattscheibe hatten bei Tussilago die gröſste Veränderung erlitten und zeigten dementsprechend den gröſsten Zinkgehalt; ebenso war in Polygonum das Organ, der Stengel, welches am stärksten beeinfluſst war, das zinkreichste. (Z. angew. Ch. 1894. 14—15. 1/1. Coswig. Anhalt.) BODLÄNDER.

Salomon Frankfurt, *Zusammensetzung der Samen und der etiolierten Keimpflanzen von Cannabis sativa und Helianthus annuus.* 1. *Cannabis sativa.* Der Gehalt der Samen an näheren Bestandteilen ist folgender:

Eiweifsstoffe	18,63%	Rohrzucker u. sonstige lösliche Kohlehydrate	2,59%
Nucleïn u. andere unverdauliche Verbb.	3,36 „	Rohfaser	26,33 „
Lecithin	0,88 „	Lösliche organische Säuren	0,68 „
Cholesterin	0,07 „	Asche	5,51 „
Glyceride und freie Fettsäuren	30,92 „	Sonstige (nicht bestimmte) organische Verbb.	11,03 „

Unter den nicht bestimmten organischen Stoffen finden sich vor organische Basen und Hemicellulose. Aus den etiolierten Keimpflanzen konnte Asparagin erhalten werden, während ein sicherer Beweis für das Vorkommen von Glutamin nicht beizubringen war. Aufser diesen Substanzen konnte aus dem Safte der etiolierten Hanfkeimlinge eine Substanz isoliert werden, die wahrscheinlich Glyoxylsäure war. — 2. *Helianthus annuus*. Die Unters. ergab für die entschälten Samen folgende Zus.:

Eiweifsstoffe	24,06%	Rohrzucker etc.	3,78%
Nucleïn etc.	0,96 „	Rohfaser	2,24 „
Lecithin	0,44 „	Lösliche organische Säuren	0,56 „
Cholesterin	0,15 „	Asche	3,66 „
Glyceride etc.	55,32 „	Sonstige organische Verbb.	8,83 „

Die Samenschalen sind reich an Pentosanen, bei deren Verzuckerung Xylose entstand. Die etiolierten Keimpflanzen von Helianthus annuus enthielten Asparagin und Glutamin und waren reich an löslichen Kohlehydraten. Ihre Zus. (schalenfrei) war folgende:

Eiweifs	15,00%	Rohrzucker etc.	14,75%
Nucleïn etc.	4,56 „	Lösliche organische Säuren	2,43 „
Asparagin und Glutamin	4,05 „	Rohfaser	11,52 „
Lecithin	0,85 „	Sonstige organische Verbb.	18,21 „
Fett	24,54 „	Asche	4,09 „

Aus dem Vergleiche der ungekeimten Samen und der Keimlinge folgt, dafs die Eiweifsstoffe während der Keimung eine starke Verminderung erfahren haben, dagegen zeigen die in Verdauungsflüssigkeit unl. N-Verbindungen (Nucleïn etc.) eine bedeutende Vermehrung in den Keimpflanzen. Die Menge der nicht proteïnartigen N-Verbb. ist ebenfalls gewachsen, wobei bemerkenswert ist, dafs die Keimlinge viel Asparagin und Glutamin enthielten, obgleich ihr Gehalt an löslichen Kohlehydraten bedeutend war. N-haltige organische Basen konnten nur in geringen Mengen in den Keimlingen vorhanden sein. Lecithin hatte (im Gegensatz zu dem Befunde bei anderen Keimpflanzen) eine Zunahme erfahren. Die Fette hatten abgenommen, die in W. l. Kohlehydrate zugenommen. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 143—82. 22/12. 93. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

G. de Chalmot, *Werden Pentosen durch den Assimilationsprozefs gebildet?* Die Entscheidung der Frage, ob die Pentosen durch direkte Assimilation gebildet werden, ist wichtig, weil sie Aufschlufs giebt, ob die Annahme von FISCHER richtig ist, dafs Glycerylaldehyd ein Zwischenprod. der Assimilation ist; aus Glycerylaldehyd können aber direkt durch Vereinigung zweier Moleküle nur Hexosen gebildet werden. Die Annahme von BAEYER, dafs Formaldehyd das erste Assimilationsprod. sei, verträgt sich sowohl mit der einen wie mit der anderen Anschauung. Wenn die Pentosen durch den Assimilationsprozefs gebildet werden, werden sie entweder gleich nach ihrer Bildung entfernt, oder sie werden in unl. Form aufgespeichert und allmählich aus den Blättern in die übrigen Organe übergeführt. Im ersteren Fall müfsten sich in den während der Tagesstunden gesammelten Blättern mehr Pentosen finden, als

in den zur Nachtzeit gesammelten. Bei Unterss. von Blättern der Eiche und der Sykomore fanden sich gar keine oder nur äufserst geringe Vermehrungen der Pentosen während der Tagesstunden. Wenn eine zeitweilige Aufspeicherung der Pentosen in Form der unl. Pentosane während der Tageszeit und ein Transport der letzteren aus den Blättern während der Nachtzeit erfolgte, so müfsten sich am Abend in den Blättern mehr Pentosane finden, als am Morgen. Die Untersuchung wurde nach der Methode von SACHS durch Analyse von zwei gleich grofsen Teilen derselben Blätter ausgeführt, wobei ein Teil am Abend, ein anderer Teil desselben Blattes am Morgen ausgeschnitten wurde. Die Untersuchungen wurden an Blättern von Mais, Eiche u. Tropaeolum majus angestellt. Wiewohl die Maisblätter während der Nacht einen Gewichtsverlust von etwa 4 g auf 1 qm erlitten, fand eine Zunahme der absol. Menge Pentosane um einige Zentigramme auf den Quadratmeter während der Nacht statt. Gleiches ergab sich bei Eichenblättern und nur eine minimale Zunahme der Pentosane bei den Blättern von Tropaeolum majus. Es findet also keine Ansammlung der Pentosane am Tage statt, und dieselben können demnach nicht durch den Assimilationsprozefs gebildet sein. Hierdurch findet die Theorie von FISCHER eine unerwartete Bestätigung. (Worlds Congress of Chemists. Chicago. [23/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 618—24.) BODLÄNDER.

A. Bécheras, *Über die Sekretbildung in den schizogenen Gängen.* Über die Art und Weise der Bildung der Sekrete in den Sekretbehältern fehlt uns trotz zahlreicher Unterss. eine genaue Kenntnis. Von TSCHIRCH, auf dessen Vorschlag die vorliegende Unters. unternommen wurde, werden die Sekretbehälter eingeteilt in: 1. schizogene, entstanden durch Auseinanderweichen ursprünglich verbundener Zellen; 2. lysigene (resigene) (DE BARY), entstanden durch Auflösen, resp. Zerreifsen der Membranen einer Zellgruppe; 3. schizolysigene, entstanden durch Kombination beider Entstehungsarten.

TSCHIRCH gab den Ort der Sekretbildung näher an. Die Untersuchung des Verf. ergab zunächst, dafs fertiges Sekret in dem die langgestreckten schizogenen Sekretbehälter umgebenden Gewebe nicht vorkommt, sondern sich von den jüngsten Stadien an nur im Kanale selbst vorfindet.

Für die Entstehung der Sekrete ergeben sich aus den vom Verf. beobachteten Verhältnissen folgende Schlüsse: Eine sehr früh einen farblosen Inhalt zeigende Zellgruppe, entstanden aus der Kanalmutterzelle, bildet an der gemeinschaftlichen Berührungsstelle der Zellen an der Aufsenwand einen Schleimbeleg, welcher die resinogenen Substanzen enthält. Dieser resinogene Beleg, wohl ein Teil der Membran, erfüllt anfänglich den ganzen Intercellularraum und bildet in seinem Inneren das Harz. Die Harzgänge wachsen mit der Pflanze. Das fertige Harz sammelt sich in der Kanalmitte und bildet an der Berührungsstelle mit dem resinogenen Beleg ein hautartiges Gebilde, die innere Haut, wahrscheinlich durch den anhaltenden Kontakt der beiden verschiedenartigen Substanzen hervorgerufen.

Bei der Gröfsenzunahme der Harzgänge findet die Absonderung der resinogenen Substanzen bis zur völligen Entwicklung des Sekretkanals statt, und ist dieser schliefslich mit diesem Beleg ganz oder nur teilweise ausgekleidet. Dafs an den Stellen der älteren Gänge, an welchen der Beleg nicht mehr zu sehen ist, früher ein solcher vorhanden war, zeigt die Ggw. der inneren Haut.

Hinsichtlich der chemischen Vorgänge wäre es möglich, dafs das Phloroglucin, welches sich meistens nachweisen liefs, mit der Genese des Harzes in Beziehung steht.

Untersucht wurden Pflanzen aus den Familien der Abietineen, Umbelliferen, Burseraceen, Clusiaceen, Guttiferen etc. (Arch. d. Pharm. **231**. 653—58. 20/12. [8/9.] 93. Bern. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

Büsgen, *Tannin in den Pflanzen.* Blätter können auf Kosten des Zuckers Tannin erzeugen. Läfst mun im dunklen Blattstückchen verschiedener Pflanzen auf 10%ig. Dextroselsg. mit ihrer Oberfläche schwimmen, so kann man schon nach Verlauf von 5—6 Tagen eine starke Tanninzunahme in den Blättern wahrnehmen. Wahrscheinlich werden, bisher nicht näher charakterisierte Zwischenprodukte zwischen Zucker und Gerbstoffen gebildet. Zur Kontrolle obigen Versuches läfst man gleichartige Blätter im Dunkeln auf reinem W. schwimmen, da unter Umständen auch bei diesen der Tanningehalt anwächst. (Rev. intern. falsific. **7**. 68.) HEFELMANN.

H. J. Hamburger, *Der Einfluſs von Säure und Alkali auf die Permeabilität der lebenden Blutkörperchen.* In einer früheren Arbeit (**93**. I. 260) hat Vf. den bedeutenden Einfluſs nachgewiesen, den Spuren von Alkali und Säure auf die Permeabilität der roten Blutkörperchen des defibrinierten Blutes und damit auch auf die Verteilung der Blutbestandteile über Körperchen und Serum ausüben. Vf. hat nun die weitere Frage beantwortet, ob die für das defibrinierte Blut gefundenen Thatsachen auch für das nicht defibrinierte, vollkommen unveränderte Blut gelten. Die Frage ist nach den Verss. zu bejahen. Alkali und Säure üben auf das lebende, im Körper befindliche Blut denselben Einfluſs aus, wie auf das defibrinierte. Nach den Beobachtungen des Vfs. muſs man annehmen, daſs die Blutkörperchen des defibrinierten Blutes lebensfähig sind, und es viele Stunden bleiben. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1893. Suppl. 153—56. 15/12. 93. Utrecht.) SACHSSE.

H. J. Hamburger, *Vergleichende Untersuchung von arteriellem und venösem Blute und über den bedeutenden Einfluſs der Art des Defibrinierens auf die Resultate von Blutanalysen.* Zwischen dem defibrinierten Blute aus der A. carotis u. V. jugularis besteht in bezug auf die roten Blutkörperchen und das Serum ein Unterschied. Die Blutkörperchen der A. carotis behalten noch ihren Farbstoff in einer Salzlsg., in der die der V. jugularis ihr Hämoglobin schon zu verlieren anfangen. Das Serum des Carotisblutes enthält ein kleineres Gewicht an festen Bestandteilen (Eiweifs), einen kleineren Alkaligehalt, aber einen gröſseren Chlorgehalt, als das Serum des Jugularisblutes. Diese Differenzen sind nicht ausschlieſslich dem verschiedenen Gehalte an CO_2 zuzuschreiben, da sie auch nach deren Entfernung bestehen bleiben, sie werden in demselben Sinne und Maſse auch bei den Blutkörperchen und dem Plasma der nicht defibrinierten, ganz unveränderten Blutarten wiedergefunden. Die Temperatur hat wenigstens zwischen den Grenzen 10° und 38° keinen merkbaren Einfluſs auf die Verteilung der Blutbestandteile zwischen Blutkörperchen und Blutflüssigkeit.

Bei vergleichenden quantitativen Unterss. von arteriellem und venösem Blute oder von gleichnamigem Blute aus verschiedenen Gefäſssystemen verdient ein gesondertes Studium von Blutkörperchen und Plasma den Vorzug vor einer Analyse des Gesamtblutes. Weil das Verhältnis zwischen der Blutkörperchenzahl und dem Volum des Plasmas, wie dies beim Vers. gefunden wird, nicht dem im normalen Körper bestehenden Verhältnis entspricht. Da nun eine geringe Abweichung der relativen Zahl der roten Blutkörperchen eine relativ groſse Abweichung in der Zus. des Gesamtblutes herbeiführt, werden die wahren zwischen verschiedenen Blutarten bestehenden Differenzen, die doch schon gering sind, ganz verdeckt werden, ja sogar in fehlerhafter Richtung zum Vorschein kommen. Die Unters. von Blutkörperchen und Plasma des nicht defibrinierten Blutes kann vertreten werden durch die von Blutkörperchen und Serum des defibrinierten, wenn man das Blut stets aufser Luftzutritt defibriniert. Versäumt man diese Vorsicht, mit anderen Worten, defibriniert man auf die jetzt übliche Weise, so tritt eine abnorme Verteilung der Blutbestandteile zwischen Körperchen und Serum ein, welche abweicht von der wahren zwischen Körperchen und Plasma. Indem man dieser Thatsache keine Rechnung getragen hat, müssen viele bis jetzt ausgeführte Serum- und Blutkörperchenanalysen wieder-

holt werden. Wegen des geringen Betrages der Differenzen, die für viele Bestandteile der verschiedenen Blutarten nicht mehr als Zehntelprozente betragen, wird man bei der üblichen Methode der Blutentziehung nur grofse Tiere verwenden können. Dies gilt nicht für die Unters. der roten Blutkörperchen mittels Salzlsgg. Hierzu braucht man nur geringe Mengen Blut. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. 156—75. 15/12. 93. Utrecht.) Sachse.

Leon Lilienfeld, *Blutgerinnung.* Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit erinnert Vf. zunächst an einige Resultate seiner älteren Arbeiten. Die sogen. Blutplättchen bestehen hiernach nicht aus Eiweifs, sondern aus einem Nucleoproteïd. Dieser Befund legte den Gedanken nahe, dafs vielleicht eine Beziehung zwischen den Substanzen des Zellkerns der Leukocyten und dem Gerinnungsprozesse besteht. Zur Prüfung dieser Vermutung untersuchte Vf. die chemische Zus. des Zellkerns der Leukocyten, wobei sich herausstellte, dafs derselbe seiner Hauptmasse nach aus einem Nucleoproteïd besteht, das Vf. *Nucleohiston* genannt hat. Das Nucleohiston setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen, dem *Leukonucleïn*, einem sehr P-reichen, in verd. Mineralsäuren ll. Körper und dem *Histon*, einer eiweifsartigen Substanz mit ausgesprochen basischen Eigenschaften. In diesem Nucleohiston ist nun sowohl die gerinnungserregende als die gerinnungshemmende Substanz vorhanden. Die erste ist das Leukonucleïn, mit dem man jede entsprechend zubereitete Fibrinogenlsg. zum Gerinnen bringen kann, die zweite ist das Histon, das sowohl intravaskulär als extravaskulär dem Blute für immer seine Gerinnungstendenz raubt.

Vf. weist dann ferner nach, dafs es im Blute eine Substanz giebt, die mit Essigsäure fällbar ist, der weder Fibrinferment, noch Serumglobulin beigemengt ist, und die ein blofser Zusatz von Kalk in typisches Fibrin umwandelt. Dieser Körper ist unzweifelhaft ein Nucleoproteïd, er enthält P u. mit Pepsinsalzsäure zur Verdauung angesetzt, liefert er einen P-reichen Rückstand. Zur Erklärung des Gerinnungsvorganges braucht man also nicht mehr den komplizierten Apparat von Ferment, Serumglobulin und Fibrinogen. Wie auch der Einfluſs des Fibrinfermentes u. des Serumglobulins auf die Fibrinbildung sein mag, so weifs man jetzt ganz bestimmt, dafs es im Blute ein durch Essigsäure fällbares Nucleoproteïd einerseits, Kalksalze andererseits giebt, und dafs der Zusammentritt dieser zwei Substanzen schon vollständig genügt, um Faserstoff zu erzeugen. Wie Vf. annimmt, stammt dieses Nucleoproteïd sowohl von den Leukocyten, als auch ihren Derivaten, den Blutplättchen, ab. Auch ein direkter Beweis, dafs die Zellkernsubstanz der Leukocyten, das Nucleohiston, unmittelbar in Fibrin umgewandelt werden kann, liefs sich liefern. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. 560—66. 15/12. [21/7.*] 93.) Sachse.

Leon Lilienfeld, *Zur Chemie der Leukocyten.* Vf. hat die Lymphocyten aus Lymphdrüsen u. Thymusdrüse in möglichst grofser Reinheit isoliert, sie sind meist einkernige Zellen, in denen die Masse des Kernes diejenige des Cytoplasmas überragt. Im Wasserextrakte der Leukocyten lassen sich zwei Eiweifskörper nachweisen. 1. Ein Eiweifsstoff, der bei 73—75° gerinnt, 2. ein bei 48° koagulierender Eiweifsstoff. Aufserdem kann man aus dem Cytoplasma auch ein Nucleoproteïd gewinnen, das in seinen Eigenschaften dem Ichthulin sehr ähnlich ist. Es enthält, bei 110° getrocknet, 53,46% C, 7,64 H, 15,57% N und 0,433% P. Aus dem Extrakte der Leukocyten mit 50%ig. A. krystallisiert Protagon, nach dessen Entfernung beim Eindampfen des Filtrats noch *Amidovaleriansäure* gewonnen wird. Der mit A. erschöpfte Rückstand giebt an W. *Inosit* ab.

Schüttelt man die Leukocyten oder die ganz fein zerhackte Thymusdrüse mit W., so geht ein Körper in Lsg., der die Hauptmasse des Leukocytenkernes ausmacht. Es ist dies das schon früher (**92**. II. 83) vom Vf. beschriebene *Nucleohiston*. Dasselbe ist unl. in Bzl., A., Chlf., Methylalkohol und Äther, unl. in Essigsäure, l. in

Eisessig, konz. Salz- und Salpetersäure. Es ist ferner l. in Na-Carbonat u. -Hydrat, Ammoniak und frisch gefällt in Kochsalz und Mg-Sulfat, besonders bei Ggw. von etwas Essigsäure. Aus der neutralen Lsg. des Nucleohistons fällt es durch Essigsäure, Mineralsäure, A., Platinchlorid, Silbernitrat, Quecksilberchlorid. Seine Elementarzusammensetzung ist im Mittel:

C 48,46 H 7,00 N 16,86 P 3,025 S 0,701.

Behandelt man das Nucleohiston längere Zeit mit künstlichem Magensafte, so liefert es als Endprodukt ein Nucleïn, während Eiweifskörper in Lsg. gehen. Das Nucleïn enthält 4,991% P. Ein Nucleïn mit demselben P-Gehalt bekommt man auch aus dem Nucleohiston durch Behandlung mit 0,8%iger HCl. Dieses Nucleïn unterscheidet sich jedoch von dem mit der Verdauungsmethode erhaltenen durch seine Löslichkeit in überschüssiger HCl. Das zweite Spaltungsprodukt neben dem Nucleïn ist das *Histon*. Die für diese Substanz charakteristische Eigenschaft ist die Fällbarkeit mit Ammoniak in salzsaurer Lsg. und Unlöslichkeit in überschüssigem Ammoniak. Mit Natronlauge u. Kupfersulfat giebt das Histon starke Biuretreaktion. Die neutrale Lsg. des Histons wird gefällt durch Ammonsulfat, Chlorammonium, Mg-Sulfat, Na-Carbonat, Ammoniak, Kalkwasser, Ätznatron. Durch Na-Phosphat, neutrales und basisches Bleiacetat, Essigsäure, Schwefelsäure, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid ist die Lsg. nicht fällbar.

Das Histon ist ein Eiweifskörper, der ausgesprochen basische Eigenschaften hat und mit HCl eine in W. ll. Verb. eingeht. Das Histon der Leukocyten unterscheidet sich von dem der Vogelblutkörperchen dadurch, dafs es in der Hitze koagulierbar ist, das in der Hitze entstehende Gerinnsel l. sich aber zum Unterschied von allen anderen Eiweifsstoffen sehr leicht in Mineralsäuren auf (vergl. das Referat über die frühere Abhdl. des Vfs., **92**. II. 83). (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 473—86. 14/12. 93. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) SACHSSE.

Martin Krüger, *Adenin und Hypoxanthin*. 1. *Monobenzyladenin*, das einzige bisher bekannte Alkylderivat des Adenins wurde von THOISS (**89**. I. 718) dargestellt. Vf. hat dessen Darstellungsmethode etwas abgeändert und beschreibt die Rkk. dieser Verb. Das salzsaure Salz, $C_5H_4(C_7H_7)N_5HCl$, u. das schwefelsaure Salz, $[C_5H_4(C_7H_7)N_5]_2.H_2SO_4$, sind beide krystallinisch. Neben dem Monobenzyladenin entsteht bei der Darst., was THOISS entgangen war, auch 2. *Dibenzyladenin*, $C_5H_3(C_7H_7)_2N_5$. Dasselbe stellt feine seidenglänzende Nadeln dar, die bei 171° zu einer gelben Fl. schm. 3. *Monomethyladeninmethyljodid* läfst sich durch Einw. von Methyljodid auf Adeninsilber nicht darstellen, bessere Resultate erhält man mit Adeninblei, wobei ein Additionsprodukt von Methyljodid mit Monomethyladenin, $C_5H_4(CH_3)N_5.CH_3J$, entsteht. Durch Einw. von Alkyljodiden auf die Bleiverb. des Adenins nur Substitutionsprodukte des Adenins zu erhalten, gelang demnach nicht. In ganz ähnlicher Weise erhält man 4. *Diäthylhypoxanthinäthyljodid*, $C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O.C_2H_5J$. Es gelang also auch hier nicht, nur zu einem Substitutionsprodukt zu gelangen. Die Existenz des Diäthylhypoxanthinjodids beweist aber die Existenz zweier durch Alkyle vertretbaren Imidgruppen im Hypoxanthin, und ebenso mufs auch das Adenin dieselben beiden Gruppen enthalten. Aufserdem enthält das Adenin noch diejenige Imidgruppe, die beim Übergang in Hypoxanthin durch 1 Atom O ersetzt wird. Die Verss. lassen ferner einen deutlichen Unterschied in der Substituierbarkeit der beiden Imidgruppen im Adenin u. Hypoxanthin erkennen. Während im Hypoxanthin beide Imidgruppen bei 100° ersetzt werden, konnte beim Adenin nur eine Methylgruppe eingeführt werden.

Um die Addition von Alkyljodiden auszuschliefsen, nahm Vf. die Alkylierung in Ggw. von alkoh. Kali vor. 5. *Monomethyladenin* bildet je nach der Darstellung caffeïnähnliche, seidenglänzende Nadeln ohne Krystallwasser oder glasglänzende, pris-

matische Krystalle, ebenfalls wasserfrei. Beide Präparate verhalten sich Reagenzien gegenüber vollkommen gleichartig, namentlich zeigen auch die Krystalle ihrer Platin- und Golddoppelsalze dieselbe Löslichkeit und dieselben Formen. 6. *Dimethylhypoxanthin* erhält man bei der Darstellung in Form einer Verbindung mit Natriumjodid $C_5H_2(CH_3)_2N_4O.NaJ + 3H_2O$. Eine ähnliche Doppelverb. ist bisher bei keinem Körper aus der Harnsäuregruppe bekannt geworden. Verss., derartige Verbb. bei dem Caffeïn darzustellen, mifslangen. Das freie Dimethylhypoxanthin krystallisiert ohne W., ll. in W. und Chlf., wl. in A. Auf dieselbe Weise wurde 7. *Äthyladenin*, $C_5H_4(C_2H_5)N_5$, 8. *Isoamyladenin*, $C_5H_4(C_5H_{11})N_5$ und 9. *Isoamylhypoxanthin*, $C_5H_3(C_5H_{11})N_4O$ und $C_5H_2(C_5H_{11})_2N_4O$ dargestellt.

Überführung von Adenin in Hypoxanthin. Hierdurch hat bereits Kossel (**86**. 345) den Beweis für die Zugehörigkeit des Adenins zu den Basen der Harnsäuregruppe geliefert. Vf. erhielt 90% der theoretischen Ausbeute oder mit Berücksichtigung der Löslichkeit des Hypoxanthins in k. W. 100%. *Bromhypoxanthin* kann in ähnlicher Weise aus dem Bromadenin erhalten werden wie das Hypoxanthin aus dem Adenin, d. h. durch Einw. von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lsg. des Bromadenins. Das Bromhypoxanthin krystallisiert mit 2 oder $1^1/_2$ Mol. H_2O. Der Körper hat die Eigenschaften einer Base und Säure. Einw. von Brom auf Hypoxanthin. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einw. statt, läfst man dagegen die Rk. bei 100° oder darüber vor sich gehen, so findet eine quantitative Umwandlung des Hypoxanthins in Bromhypoxanthin statt. Man erhält zunächst das *Tetrabromid des Bromhypoxanthinbromhydrats*, $C_5H_2BrN_4O.HBr.Br_4$, das bei 120° Brom abgiebt und in Bromhypoxanthinbromhydrat übergeht. Die Lsg. des Bromhydrats wird mit Natronlauge übersättigt und dann CO_2 eingeleitet oder auch direkt mit Soda übersättigt. Beim Eindampfen scheidet sich dann das Na-Salz ab.

Spaltung des Bromhypoxanthins durch HCl und chlorsaures Kali. Dasselbe zerfällt bei der Oxydation in Alloxan und Harnstoff. Die Ausbeute an Alloxan ist jedoch nicht gröfser als bei der Spaltung des Adenins. Eine Erklärung dafür ist nur in der Annahme zu suchen, dafs der Alloxankern des Adenin- und Hypoxanthinmoleküls einer leichteren Spaltung in einfachere Produkte ausgesetzt ist, welche durch eine anderweite Verteilung der Valenzen zwischen C- und N-Atomen, als sie im Alloxankern des Xanthins vorhanden ist, etwa durch das Vorhandensein einer zweiten doppelten Bindung bedingt ist.

Spaltung der Alkylderivate des Adenins und Hypoxanthins durch HCl. Die Spaltung verläuft in derselben Weise wie bei den nicht substituierten Basen (vgl. **93**. II. 802). Bei dem Monomethyladenin entsteht Ammoniak, Methylamin, CO_2 und Glykokoll nach der Gleichung:

$$C_5H_4(CH_3)N_5 + 8H_2O = C_2H_5NO_2 + 3NH_3 + CH_3NH_2 + CO_2 + 2CH_2O_2.$$

bei dem Dimethylhypoxanthin tritt die zweite Methylgruppe als Sarkosin aus:

$$C_5H_2(CH_3)_2N_4O + 7H_2O = C_3H_4(CH_3)NO_2 + 2NH_3 + CH_3NH_2 + CO_2 + 2CH_2O_2.$$

(Ztschr. physiol. Chem. **18**. 422—58. 14/12. 93. Berlin. Chem. Abteilung d. physiol. Instituts.) Sachsse.

Martin Krüger, *Die Konstitution des Adenins und Hypoxanthins.* (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 459—72. 14/12. 93. — C. **93**. II. 802.) Sachsse.

Hugo Schwarz, *Die chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta.* Die bisherigen Unterss. über das Elastin beziehen sich ausschliefslich auf das Elastin aus dem Nackenbande des Rindes, während über die Eigenschaften des Gefäfselastins in der Litteratur nichts zu finden ist. Auf Anregung von Hoppe-Seyler hat Vf. daher die vorstehende Unters. unternommen. Als Resultat stellte sich folgendes heraus. Das Elastin aus der Aorta ist mit demjenigen aus dem Nackenbande identisch. Das

Elastin ist ein schwefelhaltiger Körper, aus dem die ganze Menge des S durch Kochen mit 1%iger Kalilauge abspaltbar ist, ohne daſs das Elastin hierbei seine Eigenschaften verliert. Dieser Befund ist ein Beweis dafür, daſs wenigstens der locker gebundene S ohne Zerfall des Proteïnmoleküls abspaltbar ist. Bei der Spaltung mit überhitzten Wasserdämpfen liefert Elastin, Hemielastin und Elastinpepton (bez. nach KÜHNES Terminologie, Proto- und Deuteroelastose). Beim Kochen mit HCl entstehen NH_3, H_2S, Leucin, Glykokoll, Tyrosin, homologe Benzoësäuren, Lysatinin. Die Menge des Tyrosins betrug 0,34% der zers. Substanz, die der Benzoësäure 1,95%. Vergleicht man die Menge der den beiden aromatischen Atomkomplexen, nämlich dem hydroxylierten und nichthydroxylierten, zu Grunde liegenden Benzolkerne, so gestaltet sich das Verhältnis wie 1 : 8,6. Beim Schmelzen mit Kali giebt Elastin unter anderen folgende aromatische Atomkomplexe: Indol, Skatol, Benzol, Phenole. Die Vermutung HAMMARSTEN's, daſs es mehrere Elastine gäbe, wird wenigstens für die elastische Substanz der Gefäſse, welche auſser dem elastischen Bindegewebe das gröſste Kontingent des Elastins im Organismus stellt, durch den Vers. nicht bestätigt. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 486—507. 14/12. 93. Straſsburg. Physiol.-Chem. Inst.) SACHSSE.

Heinrich Boruttau, *Der Chemismus im Herz- und Körpermuskel.* Eine besondere Stellung im Systeme nimmt der Herzmuskel ein, sowohl nach seiner Funktion als nach seinem histologischen Aufbau. Er ermüdet nie, oder vielleicht besser, er gleicht die von der systolischen Arbeit herrührende Ermüdung in der Diastole und Pause wieder aus und setzt so seine rhythmische Thätigkeit ohne Unterbrechung bis an das Ende des Lebens fort. Daſs diesem Verhalten auch besondere Eigentümlichkeiten in seinem Chemismus zu Grunde liegen, ist wahrscheinlich, und diese Vermutung hat Vf. zu einer vergleichenden Unters. über das Verhalten des Glykogens nach dem Tode im Körpermuskel und im Herzmuskel veranlaſst. Beide Organe wurden demselben Tiere unmittelbar nach dem Tode entnommen und sofort, sowie zweitens nach einiger Zeit analysiert. Der Glykogengehalt des Herzmuskels vermindert sich danach nach dem Tode unter den gleichen Bedingungen rascher, bez. in höheren Maſse als der des Körpermuskels. Der Herzmuskel, bez. sein wss. Extrakt, verwandelt zugesetztes Glykogen unter den gleichen Bedingungen schneller in Zucker als der Körpermuskel, bez. dessen Extrakt. Der Glykogengehalt des lebend frischen Herzmuskels dürfte demjenigen des Adduktormuskels ungefähr gleichkommen.

Nimmt man an, daſs der lebende thätige Herzmuskel ein gleiches Verhalten zeigt, wie der „überlebende", u. sucht man nach einer Beziehung zu der funktionellen Eigenschaft dieses Organs, so könnte man die gefundene Thatsache so erklären, daſs mit der beständigen rhythmischen Thätigkeit ein besonders rascher Glykogenverbrauch, und vielleicht mit der diastolischen Erholung eine entsprechende Neuaufnahme verbunden ist. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 513—24. 14/12. 93. Göttingen. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Carl Th. Mörner, *Eine im Hühnereiweiſs vorkommende Mucinsubstanz.* Vf. hat aus Hühnereiweiſs eine Substanz dargestellt, die wohl identisch mit NEUMEISTER's Pseudopepton ist, die Vf. aber zu den Mucinsubstanzen oder näher noch zu der Gruppe der mukoiden Substanzen rechnet und als *Ovomukoid* bezeichnet. Nachdem man durch Koagulierung in der Wärme unter passendem Essigsäurezusatz u. darauffolgendes Filtrieren alles koagulierbare Eiweiſs aus dem mit einigen Volumen W. verd. Eiweiſs gänzlich entfernt hat, kann man zur Isolierung des im Filtrate befindlichen Ovomukoids verschiedene Wege einschlagen, die Vf. näher beschreibt.

Das *Ovomukoid* tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf, u. zwar in einer in k. W. l. u. einer darin unl. Form, die man anscheinend beliebig oft in einander überführen kann. Die Gründe, welche Vf. veranlassen, das Ovomukoid zu den Mucinsubstanzen zu zählen, sind: sein niedriger N-Gehalt von nur 12,65° und der

Umstand, daſs es beim Kochen mit verd. HCl in reichlicher Menge eine reduzierende Substanz erzeugt. Der Gehalt an S ist besonders hoch, 2,2%, und der Schwefel befindet sich, wie Verss. mit alkal. Bleilsg. erwiesen, wesentlich im lose gebundenen Zustande. Das Ovomukoid macht ca. 1,5% der organischen Trockensubstanz des Hühnereiweiſses aus, und nimmt sonach nach dem Ovalbumin den nächsten Platz ein. Bei Unterss. über die chemische Natur des Ovalbumins muſs also auf die Entfernung dieser Mukoidsubstanz Bedacht genommen werden. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 525—32. 14/12. 93. Upsala.) SACHSSE.

Yoshito Inoko, *Die Verbreitung der Nucleïnbasen in tierischen Organen.* Vf. unterscheidet zwei Reihen, die Xanthinbasen (Xanthin u. Guanin) u. Sarkinbasen (Hypoxanthin oder Sarkin und Adenin). Vf. suchte zu entscheiden, ob in dem gleichen Gebilde, den Spermatozoen verschiedener Tiere, die gleichen quantitativen Verhältnisse bezüglich dieser Basen vorhanden sind. Es wurden die Spermatozoen des Stieres, Lachses und des Ebers, sowie im Anschluſs daran eine Nucleïnsäure aus Stierhoden und das Pankreas des Rindes untersucht. In den untersuchten Organen waren die Xanthinbasen in gröſserer Menge vorhanden, als die Sarkinbasen, das Verhältnis beider untereinander war ein wechselndes. Die Menge der O-reicheren Basen (Hypoxanthin und Xanthin) überwog in den genannten Organen über die der N-reicheren (Adenin und Guanin). In den Spermatozoen des Lachses und des Ebers erwies sich das Verhältnis als ein konstantes (2 : 1). In denen des Stieres betrug es 3 : 2. Völlig anders war es in dem aus Hodensubstanz des Stieres dargestellten Nucleïnsäurepräparat. In dem Pankreas beginnt sehr bald nach dem Tode eine Umwandlung des Adenins und Guanins in Hypoxanthin und Xanthin.

In den Leukocyten der Thymusdrüse fand Vf. keine Xanthinbasen, sondern nur reichliche Mengen von Sarkin, besonders von Adenin. Organe, welche keine Sarkinbasen, wohl aber Xanthinbasen enthalten, sind bisher noch nicht bekannt (vergl. SCHINDLER, **89**. I. 719). (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 540—44. 14/12. 93. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

Gumlich, *Die Aufnahme der Nucleïne in den thierischen Organismus.* Es ist bis jetzt nicht bekannt, ob die Nucleïne sich an dem Stoffwechsel beteiligen oder für den Stoffwechsel verloren gehen. Vf. unternahm es daher, dem Vorschlage KOSSEL's folgend, die Veränderungen des Stoffwechsels zu prüfen, die sich nach Fütterung von Nucleïnsäure an einen Hund ergaben. Hierbei wurde namentlich das Verhalten der Phosphorsäure im Harn in Betracht gezogen, weil man dadurch ein Urteil über die Aufnahme dieser Stoffe in den Tierkörper gewinnen kann. Daneben wurde auch Harnsäure annähernd bestimmt und auf Indican und Nucleïnbasen qualitativ geprüft. Der Indicangehalt war während der ganzen Unters. gering und zeigte keine auffallenden Veränderungen, Nucleïnbasen waren in wesentlicher Menge nicht nachweisbar. In dem Gehalte des Harns an Harnsäure zeigten sich ebenfalls keine Veränderungen, was mit dem Befunde von STADTHAGEN im Einklang steht, der nach Verfütterung von Hefenucleïn ebenfalls keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung fand. Vf. will indes aus seinem negativen Befund keine allgemein gültigen Schlüsse ziehen. Unzweifelhaft trat aber eine beträchtliche Vermehrung der P_2O_5-Ausscheidung an den Nucleïntagen und an den darauffolgenden Tagen hervor, so daſs dadurch eine Aufnahme des in der Nucleïnsäure verfütterten Phosphors bewiesen ist. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 508—12. 14/12. 93. Berlin. Chem. Abteilung d. physiol. Inst.) SACHSSE.

P. M. Popoff, *Die Einwirkung von eiweiſsverdauenden Fermenten auf die Nucleïnstoffe.* Vf. zeigt, daſs die Lsg. der Nucleïnstoffe nur in sehr geringer Menge durch Pepsinverdauung im Magen, in beträchtlicher Menge dagegen im Darm durch die Einw. des Pankreassaftes erfolgt. Hierbei werden die Nucleïnstoffe als solche in Lsg.

übergeführt, es ist also auch anzunehmen, daſs sie als solche resorbiert werden. Über die Intensität dieser Resorption können die vorliegenden Verss. keinen Aufschluſs geben. Jedenfalls muſs man aber aus denselben den Schluſs ziehen, daſs diese wichtigen P-haltigen Baustoffe den resorbierenden Apparaten des Organismus in gelöster Form dargeboten werden, und daſs alle Bedingungen zu einer Resorption unzers. Nucleïne gegeben sind. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 533—39. 14/12. 93. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

Edward T. Reichert, *Vergleichende Untersuchungen über die physiologische Wirkung von Brucin und Strychnin.* Die Unterscheidung der Wirkungen des Brucins u. Strychnins war bislang schwierig, weil das erstere selten strychninfrei zu erhalten ist. Mit einem reinen Brucin experimentierte Vf. teils an Hunden, zum gröſsten Teil an Fröschen. Als Hauptunterschied zwischen beiden Alkaloiden wurde konstatiert, daſs auf Brucin die willkürlichen Bewegungen etwas eher erlöschen, als die Krämpfe eintreten, während sie auf Strychnin beim Eintritt der Krämpfe noch nicht ganz erloschen sind. Der Unterschied ist also im wesentlichen nur quantitativ; die tödliche Gabe bei intravenöser Injektion ist für Brucin ca. 0,008, für Strychnin etwa 0,002 für 1 kg Körpergewicht. Der Tod kann durch künstl. Atmung verhütet werden, wobei sich die Tiere völlig erholen können. Wenn während der künstlichen Atmung das Gift weiter verabfolgt wird, so lassen die Krämpfe allmählich nach, die Reflexerregbarkeit verschwindet, und es tritt völlige Bewegungslosigkeit ein, in welchem Zustande Hunde noch einige Stunden am Leben bleiben. — Vom Magen aus ist Brucin gleichfalls wirksam, wird jedoch weniger schnell resorbiert, als Strychnin (entgegen einer Behauptung von BRUNTON). Für die therapeutische Verwendung folgert Vf., daſs Brucin dem Strychnin vorzuziehen sei, weil es langsamer resorbiert wird und eine weit (40—50 mal) geringere krampferregende Wirkung hat, also weniger gefährlich ist, wie dieses. (Med. News **72**. 369; Therap. Monatsh. **7**. 564—65.) PROSKAUER.

V. Harley, *Der physiologische Abbau des Traubenzuckers.* Man ist zu der Annahme berechtigt, daſs der in das Blut eindringende Zucker alsbald in andere Verbb. sich zersetzt, bevor er als CO_2 und H_2O ausgeschieden wird. In diese Vorgänge Einsicht zu gewinnen, darf man hoffen, wenn es gelingt, innerhalb eines gesunden Tieres den Zucker so massenhaft und so schnell zum Zerfall zu bringen, daſs ein merklicher Anteil des Umsatzes in den Säften angehäuft bleibt. Diesen Forderungen genügen Hunde, welchen die Ureteren unterbunden sind, und die darauf von einer Vene aus mit einer Zuckermenge gleich 1% ihres Körpergewichtes versehen werden. Nachdem dann die Tiere getötet waren, wurde im Blute, Nierensafte, Harn, Leber und Muskeln nach Zucker, Glykogen, Alkohol, Acetessigsäure, Aceton, Milchsäure, Ameisensäure und Ammoniak gesucht. Die Versuche zeigten, daſs der eingeführte Zucker und die daraus primär entstehenden Prodd. sehr rasch verschwinden. Dem Anscheine nach kann die oben angegebene Zuckermenge (1% des Körpergewichtes) in 4—6 Stunden in flüchtige Stoffe zerlegt u. wieder ausgeschieden werden. Anteile der neugebildeten Stoffe finden sich in den Organsäften wie im Blute, da jedoch einzelne dieser Neubildungen in gewissen Organen stärker vertreten sind, wie im Blute, so ist es wahrscheinlich, daſs sie auſserhalb des Kreislaufes entstehen. Dies gilt namentlich von der Milchsäure, die sich nach den Erfahrungen des Vfs. vorzüglich in der Leber und in den Muskeln bilden würde.

Nach der Zufuhr von viel Zucker in den Blutstrom des gesunden Tieres entstehen dieselben Stoffe, wie im Diabetes, mit anderen Worten, auch im Diabetes wird der Zucker in gleicher Weise wie im gesunden Körper umgeformt. Nach den Beobachtungen des Vfs. läſst sich nicht entscheiden, ob der Zucker in die bekannten Moleküle überall auf gleiche Weise zerfällt, oder ob mit den Organen, in denen sie vor sich geht, auch die Art der Umsetzung wechselt, so daſs z. B. an dem einen

Orte der Zucker in Milchsäure, an dem anderen in CO_2 und A. gespalten würde. Den Übergang aus den bekannt gewordenen Abkömmlingen in die Auswurfsstoffe des Zuckers vermitteln höchstwahrscheinlich noch andere Zwischenprodukte.

Wenn in das Blut eines Hundes eine Zuckermenge von 1% des Körpergewichtes während des Verlaufes einer Stunde eingeführt wird, so treten Krämpfe u. Trübungen des Bewufstseins auf. Bei der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Zucker umsetzt, läfst sich nicht erwarten, dafs der anfangs zugeführte noch unversehrt sei, wenn die letzten Anteile zufliefsen. Von dem allzuhohen Zuckergehalte können die nervösen Störungen nicht bedingt sein; die Veranlassung zu ihnen kann nur durch die reichlich vorhandenen Zersetzungsprodd. gegeben sein. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. Suppl. 46—66. 15/12. 93. Leipzig. Physiol. Inst.) Sachse.

Wolcott Gibbs und **Edward T. Reichert**, *Die Wirkung konstitutionell verwandter chemischer Verbindungen auf den tierischen Organismus.* (Fortsetzung von **93**. I. 264.) Vff. haben die Wirkung einer ganzen Reihe von Verbb. auf Frösche und Hunde untersucht. Da hier die Aufführung der vielen Einzelbeobachtungen über das Verhalten der Tiere nach der Vergiftung zu weit führen würde, so begnügen wir uns mit der Angabe der Stoffe, die dem Versuche unterworfen wurden. Untersucht wurde das Verhalten von *Nitroprussidnatrium*, *Nitroso-β-naphtol*, *Nitromethan*, *Nitrosodiäthylen*, *Hydroxylamin*, *Aldehydammoniak*, *Furfurolnatriumdisulfit*, *Oxaminsäure*, *Cyanursäure* und verschiedene *Alkohole*. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. 201—10. Suppl. 15/12. 93.) Sachse.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Hilger und **Ed. von Raumer**, *Über den Quecksilbergehalt der Luft in Spiegelbeleganstalten.* Die früher besprochenen Unterss. (**92**. I. 784) wurden von den Vff. zwei Jahre hindurch fortgesetzt, und zwar in einem Belegsaale der Fürth-Erlanger Aktienspiegelfabrik. Auch die früher angewandte Methode der Absorption des Hg-Dampfes durch Blattgold wurde als die bei weitem genaueste beibehalten. Die Luft wurde im Spiegelbelegsaale im langsamen Strome mittels einer Wasserluftpumpe durch einen Apparat gesaugt, in den zur Messung des Luftvolums eine Gasuhr eingeschaltet war. Die Luft durchstreicht zuerst ein Staubfilter, Asbeströhrchen, darauf zwei mit Blattgold erfüllte Röhrchen (oder ein U-Rohr mit Blattgold), eine Waschflasche mit verd. HNO_3, dann eine Waschflasche mit NaOH-Lsg., die Gasuhr und die Luftpumpe. In der Waschflasche mit HNO_3 nach den Blattgoldröhrchen war Hg nicht mehr nachzuweisen; das zweite Blattgoldröhrchen zeigte meist keine Gewichtszunahme mehr.

Im Durchschnitt von 12 Verss., welche sich auf 36 933 l Luft mit einem Gesamtgehalt von 14,4 mg Hg erstreckten, betrug die in 1 cbm Luft gefundene Menge Hg 0,39 mg. Da ein normaler Mensch pro Minute 14 Atemzüge zu je 500 ccm macht, pro Stunde also 429 l Luft einatmet, so würde ein Arbeiter bei achtstündiger Arbeitszeit durch die Atmungsorgane mit ca. 3500 l Luft 1,365 mg Hg aufnehmen. Im Jahre mit 44 Arbeitswochen würden sich 0,3603 g dampfförmiges Hg berechnen. In der Medizin gilt als gröfste Einzelgabe 0,02 g $HgCl_2$ = 0,0147 g Hg, als gröfste Tagesgabe 0,10 g $HgCl_2$ = 0,0738 g Hg; eine auf das ganze Jahr verteilte Menge von 0,360 g Hg ist also verschwindend klein. Für die Beleger an den Belegtischen selbst beträgt die eingeatmete Menge Hg-Dampf allerdings dreimal soviel. Es ist ferner zu beachten, dafs die Menge des staubförmig verschleuderten Hg in den Belegsälen weit gröfser ist, als die des Hg-Dampfes (vgl. l. c.).

Das staubförmig verschleuderte Hg wurde in flachen Glasschalen aufgefangen, die anfangs im Inneren mit Blattgold ausgekleidet waren, später aber mit

verd. HNO_3 gefüllt wurden. In Mundhöhe bei den Belegtischen wurden pro Tag und Quadratmeter 0,0990 g Hg-Staub, auf dem Tische hinter den Belegtischen pro Tag und Quadratmeter 0,0240 g Hg-Staub und unter der Decke des Saales pro Tag und Quadratmeter 0,0225 g Hg-Staub ermittelt.

Dampfförmiges Hg ist also in den Belegsälen nur in geringer Menge vorhanden, so dafs die RENK'sche Zahl 2 mg pro Kubikzentimeter Luft als zu hoch gegriffen gelten mufs. Bei Verss. im Spiegelbelegsaale der Aktiengesellschaft für Zinnfolien- und Spiegelfabrikation Fürth wurden an den Belegtischen pro Kubikzentimeter Luft, statt früher 0,98 mg, jetzt 0,84—0,89 mg Hg-Dampf ermittelt.

KUNKEL hatte auf Grund eines einzigen Versuchs den quantitativen Wert der Hg-Dampfbestimmung mittels Absorption durch Blattgold angezweifelt. Er leitete einen Luftstrom über erhitztes Hg und legte zwei mit Blattgold belegte Kölbchen vor. Von diesen wurde das eine erhitzt, das zweite dagegen mit Eis gekühlt. Das erste Kölbchen hatte um 6 mg, das zweite um 10 mg zugenommen. KUNKEL folgert daraus, dafs die Absorption des Hg durch Blattgold von der Temperatur abhänge. Die Verdampfung des Hg ist nun überhaupt eine sehr geringe, da sich Hg-Dämpfe an den kälteren Tln. des Apparates sehr rasch kondensieren, u. in der abgekühlten Luft bei Zimmertemperatur nur sehr wenig Hg-Dampf verbleibt. Vff. leiteten nun mittels der Luftpumpe getrocknete und CO_2-freie Luft über eine gewogene Menge Hg, die sich in einem Kaliglas-U-Rohr befand, und darauf durch Blattgoldröhrchen. Gleichgültig ob das Hg erwärmt wurde oder nicht, fand sich das verdampfte Hg quantitativ schon im ersten Blattgoldröhrchen wieder. Das Blattgoldverfahren arbeitet also völlig exakt. Die Verdampfung des Hg erwies sich als sehr gering, so dafs die Tension des Hg-Dampfes jenenfalls weit unter den bisher berechneten Zahlen liegen dürfte. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 32—37.) HEFELMANN.

K. B. Lehmann, *Vorläufige Mitteilung über die Desinfektion von Kleidern, Lederwaren, Bürsten und Büchern mit Formaldehyd (Formalin).* Die bezeichneten Gegenstände litten unter dem Einflusse der Formalindämpfe in keiner Weise; zugleich mit ersteren den Dämpfen ausgesetzte Milzbrandsporen waren nach 24 Stn. getötet. Waren die Gegenstände zu einem Ballen zusammengeschnürt, so war ihre genügende Desinfektion nicht zu erreichen; man mufste zwischen die einzelnen Stücke mit Formalin getränkte Tücher legen. 30 g Formalin waren nötig, um einen kompletten Männeranzug auf diese Weise in 24 Stdn. zu desinfizieren, selbst wenn er auch mit Milzbrandsporen verunreinigt ist. Um den den Gegenständen nach dem Desinfizieren noch anhängenden Geruch zu beseitigen, genügt es, sie mit Ammoniakwasser zu besprengen. Kämme und Bürsten desinfiziert man, indem man sie in ein Tuch legt, auf das man etwas Formalin träufelt. Um Bücher zu desinfizieren, befeuchtet man die einzelnen Seiten mit etwas Formalin. (Münch. med. Wchschr. 1893. No. 30. 32. 35; Therap. Monatsh. **7**. 570.) PROSKAUER.

Th. Waage, *Zur Beurteilung glasierter Kaffeesorten.* Das Glasieren des Kaffees wird auf drei verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht: 1. durch Rösten bei besonders hoher Temperatur in besonders konstruierten Apparaten (z. B. SALOMON's Verfahren); 2. durch Einfetten mit Paraffinöl und 3. durch Überziehen mit Zucker (Karamel). — Der nach Verf. 1 glasierte Kaffee zeigt bei etwas zu scharfer Röstung kleine Fettflecken auf den Bohnen, unter Umständen überziehen sich dieselben mit einer ungleichmäfsigen, glänzenden Ölschicht. Alsdann ist der Kaffee als verbrannt zu erachten. Im übrigen ist diese Art der Glasierung völlig einwandsfrei. Völlig zu verwerfen ist Verf. 2, da fremde und überdies unresorbierbare Stoffe dem Kaffee zugeführt werden. Verf. 3 möchte Vf. nicht unbedingt beanstanden, da mit Zucker glasierter Kaffee das Aroma länger bewahrt, als nicht karamelisierter. Immerhin liegt, entgegen der Ansicht STUTZER's, eine Täuschung des Konsumenten insofern

vor, als durch den Zucker selbst nicht allein eine Gewichtsvermehrung stattfindet, sondern auch dadurch, dafs ein karamelisierter Kaffee beim Brennen weit weniger W. verliert als gewöhnlicher Kaffee. Der Zuckerzusatz erreicht oft 10—15%. Vf. schliefst seine Erwägungen mit folgenden Thesen: 1. Das Glänzendmachen des gerösteten Kaffees mit anderen Fremdstoffen als Rohrzucker ist verboten. — 2. Ein Zusatz von ca. 2% Rohrzucker zum gerösteten Kaffee ist zwecks Glasierung desselben gestattet, sofern dieser Umstand an augenfälliger Stelle auf der Umhüllung angegeben ist. — 3. Ein Zusatz von über 3% Rohrzucker ist als Fälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu erachten. (Pharm. Centr.-H. **34**. 752—53. Berlin.) HEFELM.

G. Baumert und **K. Halpern**, *I. Chemische Zusammensetzung und Nährwert des Samens von Chenopodium album L.* Der Samen der Ackermelde oder des weifsen Gänsefufses, Chenopodium album, wurde seit langer Zeit gelegentlich als Ersatz für Roggen benutzt, so z. B. im vorigen Jahre in Rufsland zur Herstellung des sogen. Hungerbrotes.

Der von Vffn. untersuchte Chenopodiumsamen wurde bei Halle gesammelt und botanisch genau bestimmt (Dissert. von HALPERN). Die Kerne und Kelchblätter wurden gesondert analysiert.

Aufser von Vffn. wurden Analysen des Chenopodiumsamens ausgeführt von ERISMANN in Moskau, KAPUSTIN in Kasan und SALMENEW in Petersburg.

In folgender Tabelle sind die von Vffn. gefundenen Prozentzahlen, ferner die Mittelwerte aus allen Analysen und schliefslich als Vergleichszahlen die von KÖNIG für Weizen u. Roggen gefundenen Prozentzahlen angegeben.

Es ergiebt sich hieraus für den Samen ven Chenopodium album hinsichtlich der physiologisch wertvollsten Bestandteile — N-haltige Stoffe und Fett — ein günstiges Resultat, welches aber durch den hohen Aschen- und sehr hohen Rohfasergehalt, welch' letztere auf die Verdauungsorgane nachteilig wirken, sehr beeinträchtigt wird. Hierzu kommt noch die schwerere Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Bestandteile des Chenpodiumsamens im Vergleich zu jener der betr. Verbb. des Weizen- und Roggenkornes.

	Chenopodium album L. Verfasser.			Weizen. KÖNIG.	Roggen. KÖNIG.
	Samen. Prozente.	Hülle. Prozente.	Mittelwerte. Prozente.	Prozente.	Prozente.
Wasser	10,33	7,45	12,22	13,65	15,06
N-haltige Stoffe	13,94	12,25	15,29	12,35	11,52
Davon:					
Eiweifs	12,56	9,91	—	—	—
Fett	6,97	2,86	6,51	1,75	1,79
N-freie Extraktstoffe	39,30	39.66	40,73	67,91	67,81
Rohfaser	25,68	17,93	20,31	2,53	2,01
Asche	3,88	19,85	4,94	1,81	1,81

Das aus Chenopodiumsamen allein oder in Mischung mit Roggen oder Weizen hergestellte Gebäck wird demnach physiologisch geringwertiger, als reines Weizen- oder Roggenbrot sein.

Der Samen von Chenopodium Quinoa L., welcher in Südamerika eine wichtige Mehlsorte liefert, und auch wie Reis gekocht genossen wird (Mehlschmergel oder kleiner Reis von Peru), enthält nach BOUSSINGAULT 1,5%, nach VÖCLKER 7,99% Rohfaser. (Arch. der Pharm. **231**. 641—44. 20/12. [10/8.] 93. Halle a. S. Physiol.-chem. Univ.-Lab. d. landw. Inst.) WACHTER.

G. Baumert und **K. Halpern**, *II. Über russisches Hungerbrot.* Eine Probe von Hungerbrot aus den Wolgadistrikten war nach R. VIRCHOW und E. SALKOWSKI eine ausgetrocknete, schwärzliche M. von torfartigem, fast verkohltem Aussehen mit erkennbaren Überresten von pflanzlichen Teilen. Dasselbe soll aus den Samen des sehr gewöhnlichen Unkrautes Chenopodium murale gewonnen sein. Ein von ERISMANN untersuchtes, aus den Hungerdistrikten des Tulsker Gouvernements stammendes Brot bestand aus 75% Chenopodium und 25% eines Gemisches von Roggenkleie und Polygonum convolvulus. Es war schwarz, feucht, widerlich bitter, säuerlich und knirschte zwischen den Zähnen.

Das von Vff. untersuchte Hungerbrot entsprach im allgemeinen obigen Angaben von VIRCHOW und ERISMANN. Es war eine wenig appetitliche, schwarzgrüne Masse vom Aussehen trockenen Rindviehmistes.

Das Mittel aus den Analysen obiger drei Proben von Hungerbrot ergab: 21,23% Wasser, 14,23% N-haltige Stoffe, 3,15% Fett, 13,15% Holzfaser, 14,44% Asche, 34,66% N-freie Extraktstoffe.

Roggenbrot zeigt hingegen im Mittel: 42,27% W., 6,11% N-haltige Stoffe, 0,43% Fett, 0,49% Holzfaser, 1,46% Asche und 49,25% N-freie Extraktstoffe.

Theoretisch besitzt demnach nach VIRCHOW das Hungerbrot einen ungewöhnlich hohen Nährwert, was aber mit der praktischen Erfahrung im Widerspruch steht.

Mit Chenopodiumbrot im physiologischen Institut zu Moskau angestellte Verss. ergaben bei sechs weifsen Ratten, welche öfters damit gefüttert wurden, Symptome eines starken Magen- und Darmkatarrhs (gerötete und geschwollene Schleimhaut), ferner viel Schleim im Magen und Dünndarm. Fünf Ratten gingen bei dem Versuch zu Grunde.

Bei zwei menschlichen Individuen, von welchen innerhalb drei Tagen 2177 g, resp. 1190 g Chenopodiumbrot genossen wurden, stellten sich allgemeine Körperschwäche, unangenehmes Gefühl in der Magengegend, leichte Schwindelanfälle, leichte Temperaturerniedrigung des Körpers und eine Verlangsamung des Pulses ein. Der eine verlor im Laufe des Versuches 3,3 kg, der andere 2,2 kg an Körpergewicht.

Es ergab sich hierbei, dafs von dem eingeführten Stickstoff von der ersten Person nur 40,96% und von der zweiten Person 42,15% assimiliert wurden.

Mit Pepsin und Pankreas behandelt, erwiesen sich 52,62% der Eiweifskörper im Hungerbrot verdaulich.

Auch nach SALMENEW wird vom Gesamtstickstoff nur ca. der dritte Teil assimiliert, und wirkt Chenopodiumbrot zudem brechenerregend und verletzt den Magendarmkanal.

In anderen Ländern stellte man Hungerbrot aus Stroh, Baumrinden, Knochenmehl, Sauerampfersamen etc. dar. Für die meisten Hungerbrotsorten ist der hohe Holzfaser- und Aschengehalt charakteristisch. (Arch. d. Pharm. **231**. 644—48. 20/12. [10/8.] 1893. Halle a/S. Physiol.-chem. Univ.-Lab. d. landwirtsch. Inst.) WACHTER.

G. Baumert und **K. Halpern**, *Über Chenopodin und den Nachweis des Chenopodiumsamens in Mahlprodukten.* Nicht nur der hohe Holzfaser- und Aschengehalt, sondern auch ein giftiger Bestandteil der Chenopodiumsamen scheinen das Chenopodiumbrot für die menschliche Ernährung ungeeignet zu machen. ENGELHARD erhielt aus Chenopodium anthelminticum eine gelblichweifse Substanz (ll. in A., wl. in Ä.) von bitterlich kratzendem Geschmack, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zersetzt und von ENGELHARD als das Alkaloid *Chenopodin* bezeichnet wurde. H. REINSCH erhielt aus Chenopodium album eine Substanz, $C_6H_{13}NO_4$ (mikr. Nadeln, sublimiert bei 180—225° unter Entwicklung eines widrigen Geruchs), welche, auch *Chenopodin* genannt, sich später als Leucin, $C_6H_{13}NO_2$, erwies.

Bei dem Vers., aus dem Samen von Chenopodium album ein Alkaloid zu isolieren, erhielten Vff. eine Substanz, welche nach den Rkk. mit Kadmiumjodidjodkalium (keine Fällung), Quecksilberjodidjodkalium (weiſse Trübung), Wismutjodidjodkalium (bräunliche amorphe Fällung), Jodjodkalium (rötlichgelbe Fällung), Gerbsäure (keine Fällung), Phosphorwolframsäure (starker weiſser Nd.), Phosphormolybdänsäure (starker, gelber Nd.), ferner nach dem *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$ (federförmige Krystalle), *Betain* war.

Dieses ist ein unschädlicher Stoff, und vermuten Vff., daſs ein von ihnen in ganz kleiner Menge durch Dest. des Ätherextraktes mit Wasserdampf erhaltenes ätherisches Öl der physiologisch wirksame Bestandteil des Chenopodiumsamens sei. Eine noch gefundene cholesterinartige Substanz ist wahrscheinlich mit Paracholesterin (Reinke und Rodewald) identisch. Der Name Chenopodin ist daher vorläufig aus der Litteratur zu streichen.

Chenopodiumhaltiges Mehl giebt bei mehrstündiger Berührung mit salzsaurem Weingeist, namentlich in der Wärme blaſsrosa bis tiefrote Färbung, die zwar noch kein Beweis für das Vorhandensein von Chenopodiumsamenmehl, aber ein Hinweis für die mikroskopische Untersuchung ist. (Arch. d. Pharm. **231**. 648—53. 20/12. [10/8.] 1893. Halle a/S. Physiol.-chem. Univ.-Lab. d. landwirtsch. Inst.) Wachter.

J. W., *Über die „Mostsubstanzen"*. W. Kelhofer hat die in den fünf schweiz. Kantonen Zürich, Schaffhausen, Thurgau, St. Gallen und Schwyz am meisten gekannten Mostsubstanzen untersucht. Fast alle sind ziemlich ähnlich zusammengesetzt u. enthalten als ersten Bestandteil Tamarindenmus, während der zweite Hauptbestandteil aus einer Mischung von Weinsäure, Weinstein und Hefe besteht, zuweilen auch noch Stärke, Kino, Tannin, Kaffeeextrakt, Salz etc. enthält. Als Farbstoff wird ein Fläschchen mit gebranntem Zucker und endlich ein zweites Fläschchen mit Fruchtäther oder Weinäther beigegeben. Ein mostähnliches Getränk wird nach den Vorschriften der Fabrikanten dieser Gemische nicht erzielt. Die Gärung verläuft langsam und schlecht, und der Geschmack des Getränkes ist oft widerwärtig. Die Präparate, die wegen ihres Gehaltes an Fruchtäther und viel freier Weinsäure schädlich wirken können, werden zumal zur Darst. des sogenannten Haustrunkes empfohlen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 481—82.) Hefelmann.

L. L. van Slyke, *Die Zusammensetzung von amerikanischem Cheddar-Käse.* Der frische, aus nicht abgerahmter Milch bereitete Käse enthält durchschnittlich 36,50% W., 34,25% Fett, 24,25% Caseïn und 5% Asche, Zucker etc., der in den Konsum kommende Käse enthält 31,50% W., 37,00% Fett, 26,25% Caseïn u. 5,25% Asche, Zucker etc. Das Verhältnis von Fett zu Caseïn im Käse aus unabgerahmter Milch beträgt durchschnittlich 1,42 : 1 und sinkt nie unter 1,30. Werden nur 10% des Fettes der Milch vor der Käsebereitung abgerahmt, so fällt das Verhältnis unter 1,30, und es ist der Nachweis als erbracht anzusehen, daſs der Käse nicht aus Vollmilch bereitet ist. Beim Reifen des Käses findet ein Gewichtsverlust von etwa 13,53% statt, der hauptsächlich auf Rechnung des Wassers kommt. Das Fett erleidet keinen Gewichtsverlust, das Caseïn einen durchschnittlichen von 6,15%. Die Menge der l. Stickstoffverbb. im Caseïn nimmt während des Reifens um 35,5% des Stickstoffgehaltes des Käses zu. Amidoverbb. fanden sich nicht im frischen Käse, nach fünfmonatlichem Reifen sind 11,66% des Stickstoffs in Form von Amidoverbb. vorhanden. Auch Ammoniumverbb. bilden sich erst während des Reifens, und zwar 2,92% des Gesamtstickstoffs. Bei Anwendnng von viel Lab enthielt der Käse nach dem Reifen besonders viel l. Stickstoffverbb. In fettreichem Käse scheint die Umwandlung des Caseïns in l. Stickstoffverbb. schneller vor sich zu gehen, das Reifen also schneller zu erfolgen, als in Mager-Käse. (Worlds Congress of Chemists Chicago [24/8. 93.*]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 605—10.) Bodländer.

E. Kemmerich, *Das südamerikanische Fleischextrakt und Fleischpepton.* Der von dem Vf. sowohl in dem *Kemmerich'schen* als im *Liebig'schen Extrakte* nachgewiesene Glykogengehalt (**93**. I. 897) zeigt den Ausschluſs von Fermenten bei der Bereitung des Extraktes, da das Glykogen sonst in Traubenzucker übergegangen sein würde. Nur in ganz frischen, hellen u. aromatischen Extrakten findet sich Glykogen, in allen schwarzen Extrakten ist das Glykogen nahezu zers. Es kann also immerhin der Glykogengehalt mit zur Beurteilung der Güte des Extraktes und namentlich zur Beurteilung der Frische desselben und des Rohmaterials, Fleisch, mit beitragen. Nach den Unterss. des Vfs. ist in frischem, gutem Extrakte, der gewöhnlichen Meinung ganz entgegen, nur wenig oder fast kein Kreatin, wohl aber groſse Mengen von Kreatinin enthalten. Vf. fand im KEMMERICH'schen Extrakte 4,33% Kreatinin und bestätigte dabei, daſs auch im ganz frischen Fleische kein Kreatin, sondern fast nur Kreatinin vorkommt. Die Zus. des Fleischextraktes ist nach den Untersuchungen des Vfs. folgende:

15—18% Wasser

33,26% Eiweiſskörper
- 6,19% Gelatine, fällbar durch 50%ig. A.
- 9,89 „ Albumosen, fällbar durch 80%ig. A.
- 4,87 „ andere l. Eiweiſsstoffe, fällbar durch 80%ig. A.
- 12,31 „ Pepton, l. in 80%ig. A.

51,77% ca. . . . .
- 20—22,34% Asche
- 1,22 „ Glykogen
- 4,33 „ Kreatinin
- 0,25—1,0 „ Carnin
- 1,0 „ Fett
- 18—22,09 „ Extraktivstoffe, gröſstenteils unbekannt
- 0,91 „ Ammoniak, an P_2O_5 gebunden.

Hiernach besteht also das Fleischextrakt zu $^1/_3$ aus Eiweiſskörpern, während nach der alten Lehre LIEBIG's dasselbe frei von Eiweiſs sein soll. Diese Auffassung muſs also berichtigt werden, da das Extrakt allerdings frei von gerinnbarem Eiweiſs ist, aber 33% l., gröſstenteils Albumosen und peptonartige Eiweiſskörper enthält. Ist das Extrakt demnach nur als einfaches Reiz- oder Genuſsmittel anzusehen? Dagegen spricht sein hoher Gehalt an l. Eiweiſs, dafür die geringe Menge, die gewöhnlich als Nahrung verwendet wird.

Das *Fleischpepton* enthält nahezu dieselben Körper, wie das Extrakt, aber in verschiedener Menge. Das Fleischextrakt enthält mehr Salze und Extraktivstoffe, das Fleischpepton aber nahezu doppelt so groſse Mengen an l. Eiweiſskörpern. Das Extrakt kann man daher besser, da es nur in kleinen Mengen genossen wird, in der Reihe der Genuſsmittel belassen, das Pepton ist aber vermöge seines hohen Albumosengehaltes, und weil es gewöhnlich in doppelt so groſser Menge als Extrakt genossen wird, entschieden ein Ernährungsmittel, das durch die natürliche Beimischung der Nährsalze und aromatischen Extraktivstoffe des Fleisches ganz besonders zur Ernährung schwacher und kranker Menschen geeignet ist. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 409—22. 14/12. 93.) SACHSSE.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke, F. Butter und **M. Scholtz**, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1892.) Als verfälscht oder verdorben wurden beanstandet: Früchte, Butter, Kakao, Fische, Fleisch, Wurst, Milch, Käse, Kartoffeln, Trinkwasser, Bierdruckapparate, Kindertrinkbecher, Laktodensimeter, Spielwaren. Butter u. Milch gaben am meisten zu Beanstandungen Anlaſs. Bier und Branntwein erwiesen sich als normal; Cu war in den untersuchten Bieren nicht nachzuweisen. — *Wein.* Rotwein von OSWALD NIER ergab sich als

ein gallisierter, alkoholisierter Wein. Brauneberger war von sehr geringer Qualität. — *Rum* war aus Rumessenz dargestellt worden. — *Mehl.* Ein Müller hatte 1891 und 1892 dem Weizenmehl 25—33% Kartoffelmehl zugesetzt und berief sich vor Gericht zu seiner Entlastung auf eine Schrift von ZUNTZ, worin dieser einen Zusatz von 20% Kartoffelmehl zum Weizenmehl als unter gewissen Umständen nützlich bezeichnet. In einem anderen Falle hatte derselbe Müller Roggen- und Weizenkleie mit 30% Steinnufsmehl verfälscht und unter dem Namen Corusso-Nufsmehl verkauft. Der Fälscher wurde zu 2000 Mark Strafe verurteilt. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 55—57. Breslau.) HEFELMANN.

Fälschungen *in England.* Über die Lässigkeit, mit der in England Nahrungsmittelfälschungen gerichtlich beurteilt werden, wird Klage erhoben. Bei Beurteilung einer Milchfälschung genügt es, Entlastung des Beklagten herbeizuführen, wenn derselbe nachweist, dafs irgend eine abnorme Kuh einmal eine ähnlich zus. Milch geliefert habe. In einem anderen Falle entschied ein unteres Gericht, dafs als Malzessig verkaufter Essig nicht notwendig aus Malz bereitet sein müsse. Ein Händler, der verfälschtes Schweineschmalz verkauft hatte, wurde freigesprochen, weil er dasselbe vom Grofshändler als „reines Schmalz" bezogen hatte; der Grofshändler wurde nicht zur Rechenschaft gezogen. (Rev. intern. falsific. **7**. 57—58.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Fälschungen in Österreich-Ungarn.* (Jahresber. d. Lab. d. österr. Ap.-Ver. in Wien.) *Bier* war in einem Falle wegen anormaler Vergärung, in einem anderen Falle wegen Neutralisation mit $NaHCO_3$ zu beanstanden. — *Branntwein.* In Cognak fanden sich 0,207%, in Kümmel 0,22% und in Rum 0,27% Fuselöl, also erheblich zu grofse Mengen. Sliwowitz enthielt u. a. Salpeteräther und Chlf., Kirsch Benzaldehyd. Cognak und Rum repräsentierten oft reine Kunstprodd., aus Essenzen auf k. Wege hergestellt. — *Brot* und *Backwaren.* Brot aus Weizenmehl u. Roggenmehl enthielt viel Trespe, anderes war verschimmelt. *Cakes* waren mit zum Teil giftigen Teerfarbstoffen gefärbt, z. B. mit Martiusgelb; anderes Backwerk war mit Fuchsin und $PbCrO_4$ gefärbt. — In *Butter* wurden sehr häufig fremde Fette entdeckt, auch wegen Ranzigkeit wurde Butter beanstandet. — *Schweineschmalz.* Als solches wurde Kakaobutter verkauft, auch Gemische von Schmalz mit Rindstalg. — *Kakao* mit Alkalizusatz wurde beanstandet. In einzelnen Sorten ergaben sich für das Fett aus dem Kakao abnorm niedrige Jodzahlen von 23,7—29,8, anstatt 33—36. — *Schokolade* enthielt 67—70% Zucker und wurde als verfälscht verworfen, da Schokolade aus gleichen Teilen Kakao und Zucker bestehen soll. — *Konserven.* Die Verzinnung einer Spargelbüchse war stark As-haltig. — *Kindermehl.* AICKER's Kindermehl enthielt noch viel unveränderte Stärke. PUNZELMANN's Kindermehl zeigte infolge seines Aleuronatgehaltes 8% verdauliches Eiweifs. — *Milchpepton.* Dasselbe war nicht völlig peptonisiert und hatte zuviel Fett, nämlich 27,86%. — Als *Essig* wurde verd. Holzessig verkauft; ein anderer hatte nur 2,8% Essigsäure. — *Gelbe Farbstoffe* waren $SnCl_2$-haltig. — *Gewürze.* Pfeffer ergab 4,82% Sand und war aufserdem mit Mais, anderen Cerealien und Leguminosenmehlen verfälscht. Eine andere Probe zeigte 42% Asche, wovon 35% Sand. Paprika enthielt 1,42—3,56% $BaSO_4$ und war mit Teerfarbstoffen rot gefärbt. Piment war mit Rinde und Sand beschwert. In Zimmt fanden sich Haselnufsschalen und Hirsekleie. *Gebrannter gemahlener Kaffee* enthielt viel Cichorie, ebenso auch Feigenkaffee. *Kaffeesurrogate* aus Leguminosen ergaben nur 14—23% l. Stoffe. Als *Kaffeeessenz*, die angeblich 50% Kaffee ersparen sollte, wurde verdampftes Extrakt aus geröstetem Getreide verkauft. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 58—60. Wien.) HEFELMANN.

Bailly, *Milchfälschung.* In Nancy führten mehrere Milchhändler auf ihrem Wagen einen Krug mit W. zwecks Verfälschung der Milch im Augenblicke des Verkaufs. Indem sie den Krug mit reiner Milch hoben, zogen sie ein in den Krug

eingehängtes, mit W. gefülltes Maſs empor und entleerten es mit der geliefe Milch, während die Milch in ihrem Kruge rein blieb. (Rev. intern. falsific. **7**. 60.) Hef

A. Cavalli, *Fälschung der Butter mit fremden Fetten.* Man nimmt 4 g nicht zu ranzigen Butter, filtriert, fügt 0,5 g Cu-Drehspäne und 1 ccm HNO_3 (D. 1, hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad. Reine Butter giebt anfangs eine mehr weniger gelbgrünliche, später, nach einer Stunde, eine schmutzig gelbgrünliche nach dem Festwerden eine dunkelgelbgrünliche M. — Reine Margarine wird anf gelblich gefärbt, dann mehr und mehr gelb, nach $^3/_4$ Stdn. orange und nach $1^1/_2$ St rötlich. — Gemische aus Butter mit Margarine verhalten sich wie reine Margar Bei Ggw. von 20% Margarine ist die Rk. noch ganz scharf. — Eine Mischung v Butter und Schmalz giebt schon im Anfang eine rötliche Färbung, die nach $^1/_2$ St intensiver wird. Noch 10% Schweineschmalz lassen sich auf diese Weise entdeck (Rev. intern. falsific. **7**. 61.) Hefelmann.

Eduard Späth, *Über ein neues Verfälschungsmittel des gemahlenen Pfeffers.* einer Anzahl von Pfefferproben des Handels fanden sich geringere oder gröſsere Men von *Wachholderbeeren.* Vor allem charakteristisch sind die tafelförmigen, braun gefärbten Oberhautzellen, die sich vornehmlich in den groben Teilen beim Absieben Pfeffers vorfinden. Weiterhin ist die Ggw. von Wachholderbeeren kenntlich an d groſslückigen, dünnwandigen Fruchthautparenchym, an den dickwandigen gestreck Zellen der Samenschale und an den teils mehr, teils weniger verdickten Steinzell Endlich finden sich noch Gefäſse, Tracheïden mit Hoftüpfeln, auch mit Querbal versehen. — Weit einfacher gestaltet sich der chemische Nachweis. Die erschöpf Wachholderbeeren enthalten immer noch groſse Mengen Zucker, Glykose, der in Pfefferfrucht fehlt. Man zieht 3—5 g Pfeffer mit W. aus, filtriert das wss. Extr fällt mit Bleiessig, filtriert, entbleit das Filtrat mit $NaHCO_3$ und prüft mit Fehli scher Lsg. Als Vorprobe leistet das chem. Verf. gute Dienste. (Forschungsberich über Lebensm. **1**. 37—39. Erlangen. Kgl. Unters.-Anstalt.) Hefelmann.

A. F. Caro, *Eichelkaffee.* Ein spanischer Fabrikant wollte unter dem Na Café glandario ein Prod. in den Handel bringen, das er durch Rösten von 5 Eichelmehl, 25% Weizenmehl u. 25% Kichererbsenmehl und Kandieren mit Zu bereitet hatte. Die Ware zeigte die Gestalt und Farbe des echten Bohnenka und lieferte ein dem echten Kaffee sehr ähnliches Infus. Die medizinische Akad in Madrid beanstandete den Verkauf dieses Kaffeesurrogates unter der Bezeichn Eichel-Kaffee, weil die äuſsere Beschaffenheit und der Name des Prod. zu gröbl Täuschungen des Publikums führen müsse. Ein derartiges Prod. habe als Ka ersatz gar keinen Wert, da ihm alle wertvollen Eigenschaften des Kaffees abging (Rev. intern. falsific. **7**. 64. Madrid.) Hefelmann.

Agrikulturchemie.

Domenico Martelli, *Zusammensetzung der Asche der Olivenölkuchen nach d Auszug mit Schwefelkohlenstoff.* Die Zus. ist nach der tabellarisch gegebenen Üb sicht eine je nach Umständen veränderliche, immerhin haben die Kuchen aber ei nicht geringen Düngerwert. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 60—72. Juli-August 189 Sachsse.

O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori und **M. Nagaoka**, *Düngewirkung verschied Phosphate.* (Landw. Vers.-Stat. **43**. 1—14. 22/12. 93. — C. **93**. II. 115.) Sachsse.

Paul Hellström, *Sind Verhältnisse denkbar, unter welchen eine Salpeterdüng den Stickstoffgehalt des Bodens erschöpft?* Diese Frage wird von Paul Wag

folgenderweise bejahend beantwortet: Ein mit N gedüngt gewesener Boden ist, falls die N-Düngung keine im Überschufs gegebene war, nach Aberntung der auf die N-Düngung gefolgten Kulturpflanzen ärmer an l. N, als ein nicht mit N gedüngt gewesener. Eine Düngung mit Salpeter bringt die Pflanzen während der ersten Stadien ihrer Vegetation zu üppiger Entwicklung, und die üppiger entwickelten Pflanzen vermögen den Bodenstickstoff vollkommen auszunutzen, als die weniger entwickelten. Dies wird stets da zutreffen, wo der Boden bei Beginn der Vegetation relativ arm an l. N ist, u. wo keine übermäfsigen, sondern relativ schwache Salpeterdüngungen gegeben werden. Vf. sucht zu zeigen, dafs diese Erklärung WAGNER's unrichtig ist u. von den zu ihrer Begründung angeführten Thatsachen nicht gestützt wird. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 127—41. 22/12. 93.) SACHSSE.

E. Wrampelmeyer, *Der Nachweis der Verfälschung von Thomasphosphatmehlen.* Die zweckmäfsigste Methode zur Entdeckung von Verfälschungen ist das Mikroskop. Alle Mehle der vom Vf. untersuchten natürlichen Phosphate sind hell gefärbt und haben auch bei starker Vergröfserung rundliche Begrenzungen. In den Thomasphosphatmehlen kommen zwar auch rötlich gefärbte Splitter vor, diese sind jedoch scharfkantig und brechen das Licht in eigenartiger Weise, so dafs sie schon nach geringer Übung als dem echten Thomasmehle angehörig zu erkennen sind. Sollten durch den mikroskopischen Befund noch nicht alle Zweifel gehoben sein, so würde zunächst der Glühverlust zu bestimmen sein. Die natürlichen Phosphate ergaben dem Vf. alle, bis auf ein Ossophosphat (de Liège bezeichnet), das nur 3,79% Verlust aufwies, hohe Glühverluste von 8—24%, während Thomasschlacke entweder nur einen sehr geringen Verlust oder, wenn sie frisch ist, infolge ihres Oxydulgehaltes eine kleine Zunahme beim Glühen zeigt. Auch die Bestimmung des Volumgewichtes ist ein ziemlich gutes Erkennungsmittel für echte Thomasphosphate für den Fall, dafs die Zahl hoch ausfällt, 1,9 und darüber. Das Koprolithenmehl, das von den untersuchten Phosphaten das höchste Volumgewicht besafs, wies nur die Zahl 1,5878 auf. Leider trifft dies nicht alle Thomasmehle, da dem Vf. solche mit 1,673 eingesandt wurden, bei denen die durch diesen niedrigen Befund angeregten Zweifel an der Echtheit durch die andere Unters. keine Bestätigung fanden. Auch die Wasserlöslichkeit ist zu bestimmen. Ist der Glühverlust gering, das Volumgewicht und die Wasserlöslichkeit hoch, so bedarf es weiter keiner Bestätigung. Fallen diese jedoch zweifelhaft aus, so wird in den meisten Fällen die Citratlöslichkeit nach LOGES und PETERMANN über die Echtheit den erwünschten Aufschlufs geben. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 183—90. 22/12. 93.) SACHSSE.

Robert Sachsse und **Arthur Becker**, *Der Einfluſs des Kalkes, der Salze, sowie einiger Säuren auf die Flockung des Thones.* Vff. haben mit Hilfe des SCHÖNE'schen Schlämmapparates die Veränderungen bestimmt, die reiner Kaolin und mehrere andere Bodenarten in ihren Korngröfsen durch Behandlung mit Kalk erfahren. Diese veränderte Körnelung findet auch ihren Ausdruck in einer gröfseren Wasserdurchlässigkeit der mit Kalk behandelten Böden. Auch Säuren wirken flockend, zum Teil sogar stärker, als der Kalk (z. B. Salzsäure). Praktisch wichtig scheint den Vff. namentlich die flockende Wirkung der CO_2 zu sein. Man darf vermuten, dafs auf dieser merkwürdigen Wirkung der CO_2 zum Teil der lockernde Einfluſs beruht, den die Humussubstanzen auf den schweren Boden haben, insofern als diese als CO_2-Quellen wirken. Es ist bekannt, dafs in einem humusreichen Boden nach starker Durchfeuchtung der Gehalt der Bodenatmosphäre an CO_2 plötzlich und sehr stark anwächst. Bei starker Durchfeuchtung durch einen plötzlichen Regen ist aber der Boden auch am meisten der Gefahr ausgesetzt, aus der Flockenstruktur in die Einzelkornstruktur überzugehen, und die gleichzeitig eintretende ausgiebige CO_2-Entwickelung bildet daher ein Schutzmittel gegen das Zergehen des Bodens gerade in solchen bedenklichen Perioden. Auch

die häufig beobachtete günstige Wirkung excessiv starker Gaben von Superphosph läfst sich durch die günstige Veränderung in der mechanischen Beschaffenheit d Bodens infolge der sauren Rk. des Superphosphats erklären.

Salze wirken im Vergleiche mit Kalk und Säuren weit weniger flockend. Ei besondere Aufmerksamkeit hierbei verdienen die Nitrate. Dafs häufige Anwendu von Chilesalpeter den Boden dicht und zähe macht und alle die Nachteile hervorru die mit einer Zerstörung seiner feineren Struktur verbunden sind, ist eine allgemei praktische Erfahrung. Man durfte daher vermuten, dafs der Chilesalpeter eher ei zerstörende Wirkung auf die Flockung ausüben würde. Der Vers. ergab indes ei deutliche Flockenbildung auch durch Chilesalpeter. Um den hiernach mit der pra tischen Erfahrung bestehenden Widerspruch zu erklären, weisen Vff auf die Ro des Chilesalpeters bei der Pflanzenernährung hin. Während die Salpetersäure desselb von den Pflanzen aufgenommen wird, verbleibt der gröfste Teil seines Natrons zunäch offenbar als Carbonat dem Boden und wirkt nun seinerseits auf die hydratische Kies säure des Bodens ein. Somit entsteht in Form eines l. Alkalisilikats eine kolloida Substanz im Boden, die allerdings der Flockung entgegenwirken kann, wenn ih Menge infolge fortgesetzter Anwendung von Chilesalpeter im Boden sich anhäu Welchen ungünstigen Einfluſs geringe Mengen von Alkalicarbonat indirekt im Bod ausüben können, beweisen die sog. Alkalilands in Californien. (Landw. Ver.-Stat. 4 15—25. 22/12. 93.) SACHSSE.

V. Oliveri und **M. Spica**, *Düngungsversuche.* In der Absicht, zu bestimme welche Pflanze sich am besten als Gründüngungspflanze eigne, haben Vff. dur Verss. im kleinen bei fünf Leguminosen, Lathyrus sativus, Ervum lens, Vicia fab Lupinus albus und Trifolium incarnatum, die Produktion an organischer Substanz u an Stickstoff bestimmt. Unter den Verhältnissen, wie sie bei diesen Verss. obwalte ergab sich die obige Reihenfolge, wenn man mit der Pflanze anfängt, die die gröfs N-Menge produziert hat. (Staz. perim. agric. ital. **25**. 73—76. Juli-August.) SACHSSE.

Alessandro Pasqualini und **Antonio Sintoni**, *Kulturversuche mit Kartoffeln.* Die Verss. wurden mit sieben Varietäten angestellt und sollten entscheiden, welch dieser Varietäten für die besonderen Verhältnisse des Bodens und Klimas, unt denen Vff. sich befanden, die geeignetste sei. Die Resultate entsprachen, ungünstig Umstände wegen, nicht ganz den Erwartungen. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 119—2 Juli-August 1893.) SACHSSE.

Theodor v. Weinzierl, *Der alpine Versuchsgarten auf der Vorder-Sandlingal bei Aussee.* Vf. schildert die Einrichtung, den Zweck und die Aufgabe dieses neu Instituts, sowie die daselbst im Jahre 1890 begonnenen Samenkultur- u. Futterba versuche. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 27—126. 22/12. 93.) SACHSSE.

O. Schellenberger, *Über die Gröfse und die Zahl der Fettkügelchen in de Milch von Kühen verschiedener Rassen.* Die Messung der Fettkügelchen erfolgt mittels eines Okularmikrometers, während zur Feststellung der Fettkügelchenmeng der Blutkörperchenzähler von THOMA verwendet wurde. Der Durchmesser der Fett kügelchen betrug bei der Jersey-Kuh 2,95 μ, Voigtländer Kuh 2,73 μ, bei der Simmenthaler Kuh 2,56 μ, Schwyzer Kuh 2,33 μ, Ostfriesener Kuh 2,30 μ, Augler Kuh 2,20 μ. Diese Daten sind wichtig für die Verbesserung der Butterqualität und der Erhöhung des Entrahmungs- und Ausbutterungsgrades der Milch. Die Zahl der Fettkügelchen ist um so gröfser, je geringer der Durchmesser der Fettkügelchen ist, und umgekehrt. Die Schwankungen in der Anzahl der im Liter festgestellten Fett kügelchen betrugen bei:

Jersey-Kuh . . .	2064,1—4643,31	Mittel 3268	Milliarden
Voigtländer Kuh .	1944 —4476,9	„ 3126	„

Simmenthaler Kuh	2995	—5210	Mittel	3748	Milliarden
Dessauer Kuh . .	3070	—6308,6	„	4681	„
Augler Kuh . . .	2886	—6200	„	4936	„
Ostfriesener Kuh .	2521	—5911	„	4352	„
Schwyzer Kuh . .	4008	—5326,7	„	4566	„

Nach dem Kalben enthält die Milch relativ viel grofse und wenig kleine, vor dem Trockenstehen hingegen relativ viel kleine und wenig grofse Fettkügelchen. Es mufs somit im Laufe der Laktationsperiode ein fortwährender Verkleinerungsprozefs, der zugleich eine stetige Vermehrung der Anzahl der Kügelchen bedingt, stattfinden. Klein nennt man Fettkügelchen, deren Diameter nur 1,96 μ beträgt. Während der Dauer der Trockenfütterung konnte eine wesentliche Einw. des Futterwechsels nicht beobachtet werden, hingegen äufserte sich der Ersatz des Trockenfutters durch Grünfutter sehr auffällig in einer Vermehrung, oft auch Vergröfserung der 6 μ messenden Fettkügelchen. Krankheiten aller Art oder Verwendung der Milchtiere zur sonst ungewohnten Spannarbeit sind im stande, einen durchgreifenden Einfluſs auf die Gröfse und Menge der Fettkügelchen geltend zu machen. (Milch-Ztg. **22**. 817—19. Meifsen.) PROSKAUER.

Pollet, Lacombe und **Lescoeur**, *Vergiftung des Viehes durch Rapskuchen.* Vff. fassen den Fall einer Verfälschung der Rapskuchen durch Ricinus ins Auge und beschreiben zunächst die Vergiftungssymptome. Ricinuskuchen bewirkt Reizung der Eingeweide, die sich bis zur Hämorrhagie steigern kann; Fieber, Verlust der Milch und Abmagerung sind sekundäre Symptome. Abortierende Eigenschaften konnten Vff. bei ihren Verss. nicht beobachten, obwohl diese unzweifelhaft sind. Zur Entdeckung der Ricinussamen in dem Kuchen benutzt man die Lupe. Eine chemische Prüfung läfst sich darauf gründen, dafs das Ricinusöl in allen Verhältnissen in A. l., das Rapsöl darin nahezu unl. ist, und dafs das Ricinusöl die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht, während das Rapsöl optisch inaktiv ist. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 538—41. 15/12. 93.) SACHSSE.

C. V. Garola, *Beiträge zum Studium der als Futter verwendeten Ölkuchen.* Orientaliche Baumwollsamenkuchen sind ein ausgezeichnetes Futtermittel für älteres Rindvieh, wegen der Beimengung von Baumwollfasern und Schalen aber wenig für die Ernährung der Kälber geeignet. Besser ist es, hierfür Kuchen aus entschalten Baumwollsamen zu verwenden. Ein Gemisch aus gleichen Teilen solcher Kuchen mit Maismehl erwies sich bei Fütterungsversuchen besser als die gleiche Menge Leinkuchen, und dabei billiger. Da der Nährwert der Leinkuchen bekannt ist, folgt hieraus der grofse Wert der Baumwollsamenkuchen. Auch die Menge der Milch und der Butter war bei Kühen, die mit Baumwollsamenkuchen gefüttert waren, gröfser, als bei den unter sonst gleichen Bedingungen mit Leinkuchen gefütterten. Bei der Fütterung von Schafen mit Baumwollsamenkuchen soll auch eine vermehrte Wollproduktion beobachtet worden sein. (The Worlds Congress of Chemists. Chicago. [24/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 656—61.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Max Gröger, *Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung.* Man l. 40 g reines Kaliumpermanganat in 1 l h. W., fügt 20 g Jodkalium in wenig W. gel. hinzu, erhitzt 20—30 Min. auf dem Wasserbad, entfärbt durch A., filtriert, wäscht mit h. W. aus, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, dampft auf 50 ccm ein, läfst erkalten, filtriert von den Krystallen des Kaliumjodats, wäscht diese mit reinem A. und läfst trocknen. Das Ansäuern ist nötig, weil sonst das Alkali den Krystallen

des Jodats fest anhaftet und durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Die Ausbeute ist 90—95% der theoretischen. Über die Anwendung des Jodats zur Titerstellung vgl. **90.** II. 324. (Z. angew. Ch. 1894. 13. 1/1. Wien. I.) BODL.

Robert H. Wilkinson, *Einrichtung zum Erhitzen des Wassers in Zentrifugalmilchprüfern.* Um das W. in dem von BABCOCK (**90.** II. 723) angegebenen Zentrifugalapparat warm zu erhalten, hat der Vf. in den Boden des Bassins *F* (Fig. 28) des Apparates einen hohlen Ansatzstutzen *A* eingesetzt, der durch den Trichter *B* hindurchragt und von der Flamme *E* erwärmt wird. Dieselbe Flamme erhitzt auch das in *D* befindliche W., welches zum Auffüllen der Probefläschchen benutzt wird. (Analyst **18**. 292—93. Dezbr. 1893.) BODLÄNDER.

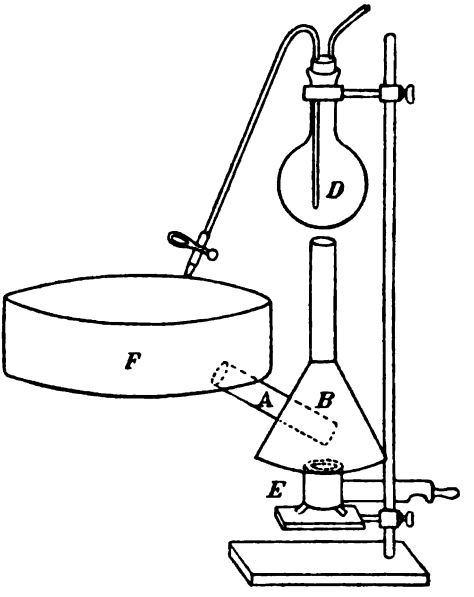


Fig. 28.

Charles A. Catlin, *Verbesserter Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Kohlendioxyd u. anderen Gasen.* (Figur 29.) Um größere Mengen Kohlensäure zu messen, als im SCHEIBLER'schen Apparat möglich ist, wird das wie gewöhnlich in der Entwicklungsflasche *A* entstandene Gas durch das Rohr *a* in den Kautschukbeutel *C* geleitet, und die bei dessen Ausdehnung verdrängte Luft sammelt sich mittels des Schlauches *b* in der Flasche *B*. Diese steht durch den Schlauch *c*, das Rohr *L* und den Schlauch *d* mit der Druckflasche *D* in Verbindung. An dem Rohr *L* ist eine Reihe von Hähnen angebracht, die die Verb. mit dem Niveaurohr *F*, den Pipetten *G*, *H*, *I* und *J* und der Bürette *K* gestatten. *N* ist ein Thermometer. Man füllt *D* mit W. und preßt dieses mittels des Ballons *E* in die Pipetten und die Bürette, bis diese zum Nullpunkt gefüllt sind. Die Hähne *c* und *F* sind inzwischen geschlossen. Darauf füllt man *B* von *D* aus mit W. bis zu der am aufsteigenden Rohre *b* befindlichen Marke. Während der Füllung von *B* ist der an der Flasche *C* befindliche Quetschhahn *M* geöffnet, so daß atmosphärischer Druck in *C* herrscht; gleichzeitig ist der Stopfen von *A* abgenommen. Nach Füllung von *B* schließt man den Hahn *c*, öffnet den Hahn *F*, füllt die Röhre *F* bis über die Marke, schließt den Hahn *d*, öffnet *c*, verbindet *A* mit *C* und reguliert durch kurzes Öffnen des Hahnes *d* den Wasserstand in *B* und *F*, so daß beide bis zur Marke gefüllt sind. Man schließt jetzt die Hähne *F* und *M*, öffnet *d* und bringt, wenn sich alle Verbb. als dicht erwiesen haben, die Säure in *A* mit dem Carbonat in Rk. Das sich entwickelnde Gas verdrängt Luft aus *C* nach *B* und W. aus *B* nach *D*. Nachdem die Zers. beendet und die Temperatur in *A* wieder dieselbe ist, wie zu Beginn, stellt man nach Öffnung des Hahnes *F* durch Druck auf *E* gleiches Niveau in *B* und *F* her, schließt *F* und *d* und hat dann in *B* ein Luftvolum, welches dem der entwickelten CO_2 gleich ist. Um das Volum zu messen, schließt man alle Hähne, mit Ausnahme von *c* und *M*, stellt *B* auf den Tisch und läßt durch Entleerung der passenden

Pipetten und Ausgleichung mittels der Bürette so viel W. nach *B* treten, daſs diese bis zur Marke gefüllt ist. Die verbrauchte Wassermenge entspricht dem entwickelten Gase. (Am. Ch. Soc. Rhode Island Section. Juni 1893; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 614—18.) BODLÄNDER.

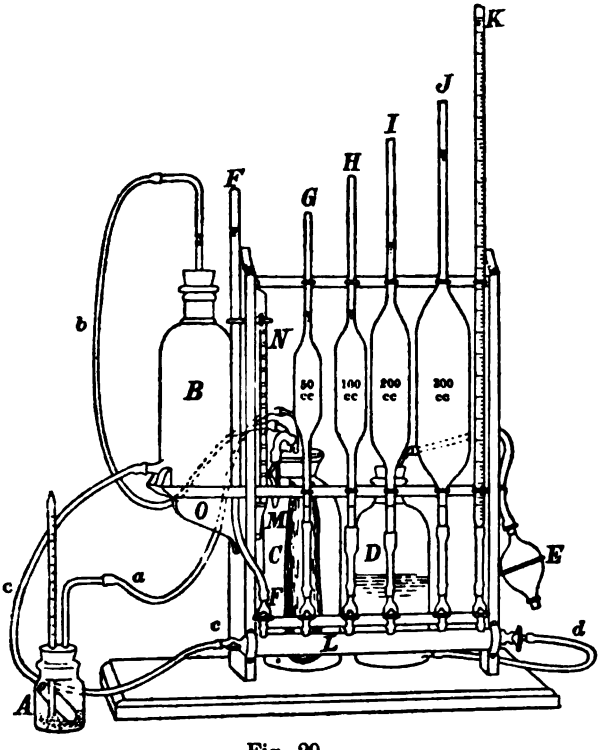


Fig. 29.

Georg Kelling, *Rhodan im Mageninhalte, zugleich ein Beitrag zum Uffelmann'schen Milchsäurereagens und zur Prüfung auf Fettsäuren.* Vf. beobachtete im Mageninhalte Rhodan, wodurch die UFFELMANN'sche Rk. auf Milchsäure verdeckt wurde. Die Färbung fiel dunkelbraun und nicht zeisiggelb aus. Um die Rhodanreaktion verschwinden und die Milchsäurefärbung wieder hervortreten zu lassen, wendet man eine 10%ige Sublimatlsg. an, von der ein oder einige Tropfen dem Mageninhalt zugesetzt, die Braunfärbung ganz verschwinden machen. Vf. hat nun etwa 200 Mageninhalte auf Rhodan untersucht und mit Eisenchlorid eine Braun-, selbst Rotfärbung häufig in gesunden Mägen und in allen Krankheitszuständen des Magens gefunden. Wahrscheinlich stammt das im Magen gefundene Rhodan vom Mundspeichel ab. Man muſs die Anwesenheit des Rhodans beachten, wenn man Unterss. über Alkaloidausscheidungen durch die Magenschleimhaut ausführt, denn Rhodan beeinfluſst gewisse Alkaloidreaktionen (Eisenchlorid, Jodsäure). Der Einfluſs anderer Stoffe, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Kohlensäure und Fettsäuren, welche die charakteristische Milchsäurefärbung verdecken, wird durch Verdünnung des Mageninhaltes bedeutend vermindert. Vf. giebt ein Verfahren an, um in bequemer Weise die Prüfung auf Fettsäuren anstellen zu können. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 397—408. 14/12. 93. Berlin. Polyklinik von BOAS.) SACHSSE.

D. B. Dott, *Prüfung von Eukalyptusöl.* Zunächst sind die physikalischen Eigenschaften von Eukalyptusöl festzustellen. HELBING und PASSMORE verlangen eine D^{15}. von 0,910 bis 0,930. Die Zahl 0,910 hält Vf. für zu hoch gegriffen u. möchte als untere Grenze 0,900 festlegen; auch die obere Grenze 0,930 wird nur von einer Varietät von D^{15}. 0,927 nahezu erreicht, während bei den übrigen selten D^{15}. 0,920 überschritten wird. Eine polarimetrische Prüfung des Eukalyptusöles hält Vf. nach seiner Erfahrung für zwecklos. — Eine exakte Bestimmung des Eukalyptols scheiterte bisher stets, wenn mit geringen Mengen des Öles gearbeitet wurde. Eukalyptol hat K. 174,5°, kommt aber im Eukalyptusöl zusammen mit einer Anzahl höher und niedriger sd. Terpene vor, so daſs eine Isolierung durch fraktionierte Destillation unmöglich ist bei einer Menge von 100 ccm Öl. Fast alles Eukalyptol findet sich indes in der Fraktion von 170—180°, so daſs die Bestimmung dieser Fraktion recht wohl für die Beurteilung herangezogen werden kann. DAVIES und PEARMAN erhielten beim starken Abkühlen der Fraktion von 180—190° keine Eukalyptolkrystalle mehr, so daſs die Angabe von HELBING und PASSMORE, nach der das Eukalyptol in der Fraktion von 170—190° enthalten ist, richtig zu stellen wäre. Einen weiteren Anhaltepunkt gewährt noch die Mischbarkeit mit Alkohol, eventuell auch noch die Br-Absorption. Die besten Öle zeigen im allgemeinen die niedrigsten Br-Zahlen. — Sechs reine Eukalyptusöle gaben bei der Bestimmung von D. u. bei der fraktionierten Dest. folgende Zahlenwerte:

D^{15}.	0,9087	0,9115	0,9144	0,9130	0,9123	0,9177
Unter 170°	18,8	33,0	5,0	25,5	17,3	18,6
170—180°	**58,0**	**57,2**	**69,0**	**64,3**	**59,3**	**56,9**
180—190°	11,6	5,2	12,6	6,6	13,6	13,9
Über 190°	11,1	4,4	13,3	3,5	9,3	10,5
	99,5	99,8	91,9	99,9	99,5	99,9

Gute Eukalyptusöle sollen über 50% zwischen 170 u. 180° sd. Anteile enthalten. (Pharm. J. Transact. **53**. 510. [13/12.* 93.] Edinburgh.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Der Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harne.* Vf. hat sämtliche bisher für diesen Zweck in Vorschlag gebrachte Methoden auf ihre Empfindlichkeit geprüft und vereinigt seine Resultate in einer gröſseren Tabelle. Aus derselben geht hervor, daſs eine Reihe von Gallenfarbstoffproben nicht einmal in mit 10% Galle versetzten Harnen den Farbstoff nachzuweisen vermögen. Hierher gehören die Proben von ULTZMANN, CAPRANICA, LEWIN, EHRLICH und ROSENBACH. Die unterste Grenze der bekanntesten und wohl am meisten angewandten Probe von GMELIN liegt bei 5%, d. h. mit anderen Worten: Wenn man die 24-stündige Harnmenge mit 1500 ccm annimmt, so kann in dieser Menge so viel Gallenfarbstoff enthalten sein, als in 60 ccm reiner Galle, und trotzdem ist man nicht im stande, diesen Gehalt an Farbstoff zu konstatieren. Die vorgeschlagenen Modifikationen der GMELIN'schen Probe von BRÜCKE, VITALI, MASSET, FLEISCHL u. DRAGGENDORFF sind weniger empfindlich, als die ursprüngliche Probe von GMELIN. Nur die wegen ihrer bequemen Ausführbarkeit beachtenswerte ROSENBACH'sche Modifikation hat dieselbe Empfindlichkeitsgrenze, wie die GMELIN'sche Probe. Unter den bisher vorgeschlagenen Proben muſs die HUPPERT'sche als empfindlichste bezeichnet werden. Ihre unterste Grenze liegt bei 2%, d. h. es können in 1500 ccm Harn 22,5 ccm reiner Ochsengalle enthalten sein, ohne daſs man im stande ist, den Gehalt an Farbstoff sicher zu konstatieren. Vf. hat nun gesucht, eine empfindlichere Probe zu finden, und ist nach längeren Verss. zu folgendem Verfahren gelangt. In einem mit einem Glasstopfen versehenen Glascylinder (ca. 25 cm Höhe und 3 cm Durchmesser) fügt man zu 50 ccm Harn einige Tropfen verd. HCl (10%), Chlorbarium im Überschuſs und 5 ccm reines Chlf. und

schüttelt die Lsg. mehrere Minuten kräftig durch. Alsdann läfst man den Cylinder etwa 10 Minuten stehen, wobei sich das Chlf. und der Nd. zu Boden setzen. Man pipettiert das Chlf. und den Nd. in ein Reagensglas ab. Die geringe Harnmenge, die dabei ebenfalls abpipettiert wird, ist für die Probe ohne Belang. Nachdem man das Chlf. im Wasserbade verdampft hat, läfst man das Reagensglas einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich der Nd. am Boden des Gefäfses zusammenballt, und die überstehehende Fl. leicht abgegossen werden kann. Der Nd. ist selbst bei 0,1% Galle noch deutlich gefärbt. Läfst man nun längs der Glaswandung drei Tropfen einer konz. Salpetersäure, der rauchende Salpetersäure, etwa $^1/_3$, zugesetzt ist, herunterfliefsen, so entstehen sofort oder nach einer Minute am Boden des Gefäfses die für Gallenfarbstoffe charakteristischen Farbringe, so dafs selbst bei 0,2% Galle der charakteristische grüne und blaue Ring noch deutlich zu sehen ist. Bei Verwendung von 100 ccm Harn kann noch bei 0,1% Galle mit Sicherheit der Gallenfarbstoff nachgewiesen werden. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 544—57. 14/12. 93. Wien.)

SACHSSE.

Johannes Nisius, *Über die Ermittelung des prozentischen Gehalts an fettfreier Trockensubstanz in der Milch nach der Fleischmann'schen Formel.* Vf. sucht die FLEISCHMANN'sche Formel rechnerisch zu vereinfachen und stellt eine Tafel zur Ermittelung der Gröfse r (fettfreie Trockensubst.) aus den Gröfsen f (Fettgehalt) und s (= D.) auf. (Milch-Ztg. **22**. 799—802. Königsberg i/Pr.) PROSKAUER.

Zur Feststellung *des Wassergehaltes in der Butter mittels des Schleuderverfahrens.* In 25 cm langen, 6 cm im oberen Durchmesser haltenden Gläsern werden 20 g Butter mittels PAe., welchem ein Körnchen Methylenblau hinzugefügt ist, bei 25° C. gel. Die Gläschen enthalten eine Marke, bis zu welcher der PAe. reicht. Nach vollständiger Lsg. des Fettes schüttele man kräftig durch und schleudere 10 Minuten lang bei 800—1000 Touren. Im graduierten Teil der Gläser ist dann Eiweifs ungefärbt und W., durch Methylenblau gefärbt, scharf abgeschichtet, leicht abzulassen. (Molk. Ztg. 1893. 25/11.; Milch-Ztg. **22**. 819. 16/12. 93.) PROSKAUER.

Bardy und **Béqard**, *Bestimmung der flüchtigen Öle in den Alkoholen.* Zur qualitativen Prüfung versetzt man 1 ccm A. mit 25 ccm W. und 1 ccm 0,7%ig. $KMnO_4$-Lsg. Ändert sich die Farbe nach einiger Zeit nicht deutlich, so ist eine quantitative Prüfung überflüssig, geht sie dagegen mehr oder weniger schnell in braun oder gelb über, so versetzt man im Probierrohr 5 ccm A. mit 30—35 ccm Salzwasser, das durch einen Tropfen Methylviolett gefärbt ist. Alsdann tritt entweder keine ölige Schicht an der Oberfläche der Fl. auf, oder es schwimmt eine mehr oder weniger grofse Menge violett gefärbter höherer Alkohole obenauf.

A. Tritt keine ölige Schicht auf, so giebt man 100 ccm A. in einen Scheidetrichter von 1 l Inhalt, fügt 60—70 ccm CS_2, 450 ccm gesättigtes Salzw. und endlich 50 ccm W. zum Lösen des sich etwa ausscheidenden NaCl hinzu. Man schüttelt kräftig, läfst absitzen, zieht CS_2 frei von W. in einen Hahntrichter von 300 ccm ab und wiederholt die CS_2-Ausschüttelungen noch zweimal. Die CS_2-Lsg. schüttelt man hierauf mit 2—3 ccm konz. H_2SO_4 aus und wäscht nach dem Abgiefsen der Säure zweimal mit 1 ccm Säure nach, verjagt dann CS_2 zuerst im Luftstrom, später im Wasserbad bei 60°. Die Säure-Ausschüttelungen werden mit festem Na-Acetat fast vollständig neutralisiert und $^1/_4$ Stde. am Rückflufsrohr im Wasserbade erhitzt. Man läfst erkalten, fügt 100 ccm konz. NaCl-Lsg. zu, gieſst das Ganze in eine graduierte Bürette über, deren unterer Teil in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist, läfst absitzen und soviel NaCl-Lsg. abfliefsen, dafs die Essigester der höheren Alkohole in die Teilung der Bürette gelangen. Die Zahl der Kubikzentimeter, welche sie einnehmen, mit 0,8 multipliziert, ergiebt die Menge des im A. enthaltenen Butylalkohols und Amylalkohols. — Zur Bestimmung der Propylalkohole wird das die Alkohole enthaltende Salzwasser

durch ein mit Salzwasser angefeuchtetes Filter filtriert, um es von CS_2 zu befreien, und darauf so lange destilliert, bis das Destillat bei 15° 50grädig ist. Alle Alkohole sind dann im Destillate vereinigt. Darauf läfst man das Destillat tropfenweise aus einer Bürette in eine Mischung von 1 ccm 0,1%ig. $KMnO_4$-Lsg. und 50 ccm W. einfliefsen, bis eine typische kupferrote Farbe erscheint. Die typische Färbung erreicht man mit 2,5 ccm 50grād. 1% Isopropylalkohol enthaltenden Alkohols. Künstlich stellt man sich dieselbe dar durch Mischen von 20 ccm 0,001%ig. Fuchsin, 30 ccm 0,05%ig. K_2CrO_4-Lsg. und 100 ccm W.

B. Schwimmt auf dem Salzwasser eine ölige Schicht, so vorsetzt man im Scheidetrichter 100 ccm A. mit 500 ccm konz. NaCl-Lsg. und 50 ccm W. und läfst absitzen. Darauf trennt man die wss. Lsg. von den unl. Ölen, mifst das Vol. der letzteren und führt die in der wss. NaCl-Lsg. gel. höheren Alkohole wie bei A in Acetate über. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 63.) HEFELMANN.

Neumann Wender, *Die Fehlerquellen beim Nachweis von Zucker im Harn.* (Forts. von S. 235.) In diesem Abschnitte werden einige Beispiele von störenden Einwirkungen von Arzneimitteln besprochen. Chlf., Chloralhydrat u. Chloralamid rufen Reduktion von Cu- und Bi-Lsg. hervor und eine Linksdrehung des Harns. Ähnlich verhält es sich auch mit Salicylsäure und Salol. Durch Antipyrin erhält der Harn eine oft störende gelb- bis blutrote Farbe, wird aber weder optisch aktiv, noch reduziert erhalten. Antifibrin ruft im Harn ähnliche Störungen hervor, wie Chlf. betr. der Zuckerrkk. Auch Phenacetin wirkt reduzierend, Thallin enthaltender Harn reduziert ebenfalls schwach. Schon bei Einnahme von 1,5 g Saccharin verschwindet die durch $CuSO_4$ bewirkte Färbung bei der TROMMER'schen Probe. Es entsteht ein gelbroter Nd., der nur nicht so intensiv gefärbt ist, wie bei Ggw. von Zucker. Dulcin (Sucrol) stört die Zuckerrkk. nicht. Alkaloide sind, weil meistens optisch aktiv, beim Zuckernachweis zu berücksichtigen, ebenso etwa in den Harn aus den Gefäfsen gelangte zufällige Verunreinigungen. (Pharm. Post **26**. 614—26. Czernowitz. Lab. Vfs.) HEFELM.

W. D. Bigelow und **K. P. Mac Elroy**, *Die Bestimmung der Zuckerarten in der kondensierten Milch.* Um den *Rohrzucker in Gegenwart von Milchzucker* zu bestimmen, wurde die Einw. von Invertase auf beide Zuckerarten untersucht. Rohrzucker liefs sich durch eine genügende Menge Hefeaufguſs vollständig invertieren, besser eignet sich aber hierfür Prefshefe, welche dieselben Resultate giebt und leichter zu haben ist. Man läfst $^1/_5$—$^1/_2$ des Gewichtes des Rohrzuckers fünf Stunden bei 55° auf die Lsg. einwirken, wobei vollständige Inversion stattfindet, ohne dafs der Milchzucker angegriffen wird. Bei Abwesenheit von Invertzucker läfst sich die Menge des Milchzuckers bestimmen, indem man die kondensierte Milch in W. löst, die Lsg. aufkocht, darauf abkühlt, durch Zusatz einer Lsg. von Merkurijodid in Essigsäure und von Thonerde klärt, und unter Berücksichtigung des Volums des Nd. einen aliquoten Teil abfiltriert und polarisiert. Einen anderen Teil der Milch erwärmt man im Wasserbade auf 55°, fügt Prefshefe hinzu, erhält die Temperatur fünf Stunden auf 55°, klärt mit Quecksilberlsg. und Thonerde, filtriert und polarisiert. Aus der Differenz der Drehungen berechnet man den Rohrzucker nach der CLERGET'schen Formel. In einem dritten Teil bestimmt man die Menge des reduzierenden Zuckers mit FEHLING'scher Lsg., berechnet daraus den Milchzucker, und wenn dessen Drehung, vermehrt um diejenige des Rohrzuckers, die Drehung der nicht invertierten Milch ergiebt, so ist kein *Invertzucker* zugegen. Zeigt sich aber eine Differenz, so mufs der Milchzucker auf andere Weise bestimmt werden, und dies geschieht durch Vergärung des Rohrzuckers und des Invertzuckers bei Ggw. von Fluoriden durch Hefe, wobei unter geeigneten Bedingungen Milchzucker nicht angegriffen wird. Man löst zu diesem Zwecke 250 g kondensierter Milch in W., kocht die Lsg., um die Multirotation des Milchzuckers aufzuheben, läfst auf 80° abkühlen, fügt eine Lsg. von

$3^1/_2$—4 g glasiger Phosphorsäure in W. hinzu, erhält einige Minuten auf 80°, kühlt auf Zimmertemperatur ab und filtriert unter Berücksichtigung des Volums des Nd. einen aliquoten Teil ab. Man setzt darauf so viel Kalilauge zum Filtrat, daſs dasselbe noch etwas sauer ist, filtriert, fügt zu je 100 ccm der Lsg. etwa 20 mg Fluorkalium hinzu, läſst bei 25—30° nach Zusatz von Preſshefe vergären, wozu zehn Tage erforderlich sind, filtriert und bestimmt den Milchzucker im Filtrat polarimetrisch oder durch Reduktion. Die Menge des Invertzuckers ergiebt sich aus der Differenz des Reduktionsvermögens der unveränderten Milch gegenüber der Reduktion, die der Milchzucker hervorgerufen haben würde. Die Ggw. von Fluoriden für sich verhindert die Zerstörung von Milchzucker durch Vergärung vollständig nur in wss. Lsgg. Aus der Milch müssen durch die Phosphorsäure die Eiweiſskörper entfernt werden, weil in deren Ggw. die Menge des Milchzuckers bei der Vergärung abnimmt, auch wenn Fluoride zugegen sind. Hierfür hat sich nach mannigfachen Versuchen die angegebene Methode am besten bewährt. (Worlds Congress of Chemists. Chicago. 22/8. 93; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 668—95. 1893. U. S. Dep. of Agric.) BODLÄNDER.

G. Heut, *Beiträge zur Bestimmung des Nikotingehaltes der Tabake.* Durch die Verss. des Vfs., welcher sich schon längere Zeit mit Bestimmungen des Nikotins und verwandter Basen (**93**. II. 277) beschäftigt, erfahren die Beobachtungen VEDRÖDI's (**93**. II. 164) vielfach eine weitere Bestätigung.

Es wurden vom Vf. Bestimmungen nach den Methoden von KISSLING, PEZZOLATA und KOSUTÁNY durchgeführt und gefunden, daſs das KISSLING'sche Verfahren den übrigen Methoden überlegen ist. Durch Extraktion des vorher bei 50—60° (2 Stdn.) getrockneten Tabaks mittels wasserfreien Äthers (über Na destilliert) wurden ammoniakfreie Destillate erhalten, wie sich Vf. durch Anwendung des Verfahrens PEZZOLATA's zur Trennung von Nikotin und Ammoniak überzeugte.

Die von PEZZOLATA vorgeschlagene direkte Destillation des Tabaks mit Magnesia zur Bestimmung des Nikotingehaltes lieferte keine befriedigenden Ergebnisse.

Die Nikotinbestimmung nach KOSUTÁNY (VEDRÖDI, **93**. II. 164) ist ziemlich umständlich, und erschwert hierbei eine an der Grenze zwischen PAe. und wss. Lsg. sich einlagernde schleimige Ausscheidung das Arbeiten; auch haften dieser Methode mehrere Fehlerquellen an. Das Nikotin geht nicht vollständig beim Schütteln des wss. Tabaksauszuges mit PAe. in letzteren über, und nimmt man zur Vermeidung dieses Fehlers gröſsere W.-, resp. PAe.-Quantitäten, so resultieren wieder zu groſse für ein genaues Arbeiten ungeeignete Flüssigkeitsmengen.

Der vom Ammoniak durch Extraktion mittels Ä. (s. o.) befreite Tabak wird nach dem KISSLING'schen Verfahren in einem bis zum Halse mit Sand (VEDRÖDI) umgebenen langhalsigen Rundkolben (400 ccm Inhalt) mit Wasserdampf destilliert, wobei Nikotin und eventuell noch Ammoniak übergehen. Das Destillat (400—500 ccm) wird mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure unter Zusatz von Rosolsäure zur Ermittelung von Nikotin und Ammoniak titriert, hierauf zur Bildung saurer Salze mit abgemessener $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4 versetzt. Nun wird zur Trockene verdampft, wobei sich, wie besondere Verss. zeigten, saures Nikotinsulfat nicht zersetzt. Zum Rückstand setzt man zur genauen Neutralisation der nachträglich zugesetzten Säure die entsprechende Menge alkohol. $^1/_{10}$ Normal-NaOH und absol. A. (ca. 100 ccm), bis die Lsg. 96—97% Weingeist enthält. In einer solchen ist Ammoniaksulfat ganz unl., wodurch die Trennung des Ammoniaks vom Nikotin (PEZZOLATA) bewirkt wird.

In dieser, abfiltrierten alkohol. Lsg. läſst sich nun das Nikotin, resp. die an dasselbe gebundene Schwefelsäure, mit alkoh. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Verwendung von Rosolsäure als Indikator bis zum Eintritt der Rotfärbung titrieren, da alkoh. Natronlsg. aus Nikotinsulfat die Base vollständig austreibt, und das freigewordene Nikotin in 96%ig. A. auf Rosolsäure ohne Einwirkung ist.

Bei Pfälzer Tabak (1892) wurden z. B. gefunden:
Menge des Destillats 470 ccm; Verbrauch an $^1/_{10}$ N.-S. 20,7 ccm = 1,68% Nikotin
nach dem Trennungsverfahren: Verbrauch an $^1/_{10}$ N.-N. 20,4 ccm = 1,65% Nikotin
(Arch. d. Pharm. **231**. 658—63. 20/12. [4/9.] 93.) WACHTER.

Technische Chemie.

Peter S. Gilchrist, *Verbesserungen in der Darstellung von Schwefelsäure.* Um die Gase besser zu mischen und dadurch in lebhaftere Rk. zu versetzen, werden zwischen die Kammern oder hinter den Glover oder vor den GAY-LUSSAC *Röhrentürme* eingeschaltet, deren Konstruktion im Querschnitt und Längsschnitt aus Fig. 30 ersichtlich ist. Der Turm besteht aus Blei und wird von horizontalen Bleiröhren durchzogen, die so angeordnet sind, daſs die dazwischen durchstreichenden Gase beständig ihre Richtung verändern, ohne indessen zu viel Widerstand zu finden. Durch

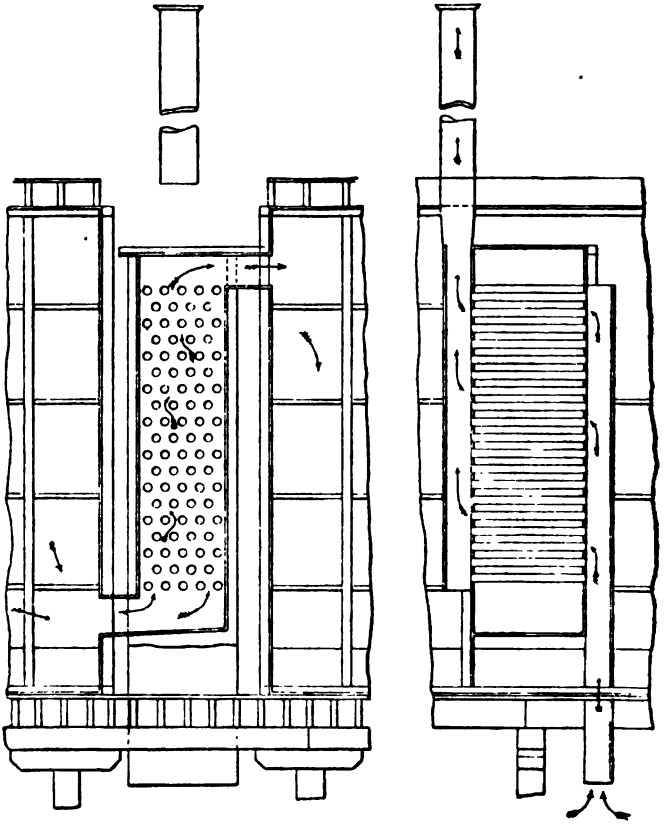


Fig. 30.

die Röhren wird ein Strom gewöhnlicher oder künstlich gekühlter Luft mittels eines Kamins oder einer Saugpumpe geleitet, um die durch die Rk. der Gase entwickelte Hitze abzuleiten. Feuchtigkeit wird mittels Wasserdampf zusammen mit den Gasen in die Türme eingeführt oder durch Berieselung mit verd. Säure. Der Vf. glaubt,

dafs für ein Pfund verbrannten Schwefel ein Kammerraum von 1,5 Kubikfufs genügen wird. Auch soll die Ausbeute an H_2SO_4 und der Verbrauch an Salpeter ein geringer sein. Das Verf. ist in Amerika und England patentiert. Eine Anlage steht im Betrieb. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 624—27. Charleston. S. C.) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Hermann Frasch's mechanischer Röstofen für Schwefelmetalle und andere Zwecke.* H. FRASCH hat ein Verf. zur Entschwefelung des Erdöls von Ohio angegeben, für dessen Durchführung die Regenerierung der dabei entstehenden Sulfide zu Oxyden nötig war. Diese Wiederbelebung bewirkt FRASCH in einem besonderen mit mechanischer Rührvorrichtung versehenen Röstofen, durch welchen dem Vf. das Problem eines mechanischen Röstofens für Schwefelkies als gelöst erscheint. Der Ofen von FRASCH ist eine Abänderung desjenigen der Gebrüder MAC-DOUGALL. Bei diesem besteht aber der Nachteil, dafs das Rührwerk in dem heifsen, sauren Gasstrom sehr leidet, wodurch häufige Stillstände und Reparaturen nötig werden. FRASCH hat diesen Übelstand durch Wasserkühlung der Rührarme beseitigt. Der Vf. giebt eine genaue durch Zeichnungen erläuterte Beschreibung des Röstofens. (Z. angew. Ch. 1894. 15—18. 1/1.) BODLÄNDER.

F. Kohlrausch, *Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser.* Wie aus der Leitfähigkeit von W., welches mit verschiedenen Glassorten in Berührung gestanden hatte (**92**. I. 258), gefolgert wurde, löst sich aus kieselsäurereichem Glase relativ mehr Kieselsäure als aus kieselsäureärmerem Glas. Ein sehr lösliches Flaschenglas der Zus. I. gab an 1 l W. 0,560 mg fester Substanz der Zus. II. ab, während kieselsäurereiches böhmisches Kaliglas der Zus. II. an 1 l W. 0,430 mg Trockensubstanz abgab, in welcher, wie Analyse III. ergiebt, zwar auch relativ weniger Kieselsäure enthalten war als in dem Glase, aber viel mehr als in der aus Glas I. gelösten Substanz:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	
I.	72	2,1	4,0	20,3	1,3	
II.	40	2,0	0,2	57	0,8	Äquivalentprozente
III.	82	7,9		10,3		
IV.	76	6		18		

Ob die Annahme von MYLIUS richtig ist, dafs primär Alkali und durch dieses erst die Kieselsäure gelöst wird, läfst sich am ehesten aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von W. ermitteln, welches kurze Zeit mit Glas in Berührung war. Die Leitfähigkeit von Alkalien nimmt für 1° Temperaturerhöhung um 2%, von Alkalisilikaten um 2,2—3% zu. Die Zunahme betrug bei W., welches vier Minuten mit verschiedenen Gläsern in Berührung war, 2,8—3,1%, und daraus ergiebt sich, dafs schon nach sehr kurzer Zeit die Kieselsäure in erheblichen Mengen gelöst ist.

Mehrere neue Glassätze aus Jena wurden einer Prüfung unterzogen, zwei Sorten *alkalifreies Glas*, deren Zus. in Äquivalentprozenten ist 12% BaO, 4,6 und 3,7% ZnO, 3,3 und 3,7% Al_2O_3, 15 und 13% B_2O_3 und 65 und 68% SiO_2, sowie *Jenaer Geräteglas*, welches gegen Temperaturänderung besonders wenig empfindlich ist. Die alkalifreien Gläser sind den besten bisher bekannten an Unlöslichkeit um das Fünffache, das Geräteglas ist um das Dreifache überlegen. Die Haltbarkeit von W. in Flaschen aus Jenaer Geräteglas ist mehr als doppelt so grofs, als bei den besten bisher dargestellten Flaschen; in höherer Temperatur l. sich aus dem Geräteglas mehr als bei niedriger, aber viel weniger als aus anderen Gläsern bei gleicher Temperatur. Die elektrische Isolation von Gläsern steht mit ihrer Löslichkeit im Zusammenhang, und es zeigte sich, dafs die alkalifreien Gläser allen anderen überlegen waren und bei 60%

Luftfeuchtigkeit vollkommen, bei 80% noch recht gut isolierten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2998—3003. 8/1. Strafsburg.) BODLÄNDER.

A. Bigot, *Untersuchungen über Scharffeuerfarben.* Mit dem früher (**93**. II. 553) abgebildeten u. beschriebenen Ofen führt Vf. eine Reihe von Untersa. über Steingut aus. Das keramische Steingut soll sich nicht zu fett und nicht zu mager anfühlen, soll einen gewissen Grad von Feinheit besitzen, soll sowohl roh als auch gebrannt die Emaillierung vertragen und soll bei einer Temperatur, welche der des Porzellanbrennens nahe kommt, einen Anfang von Glasierung zeigen. Durch Versuche an Materialien verschiedener Provenienz findet Vf., dafs die Ggw. von Glimmer die Temperatur des Brennens erniedrigt und die Glasierung hervorruft, dafs der Glimmer ferner als entfettende Substanz dient und der Masse Porosität verleiht, so dafs sie das Email gut aufnehmen kann. Gewisse Steingutarten haben beim Emaillieren Vorzüge vor dem Porzellan dadurch, dafs sie grofse Temperaturdifferenzen ohne Deformation ertragen. Man kann demnach den F. der Email variieren, was beim Porzellan nicht der Fall ist. Mit *Titan* lassen sich eine Reihe verschieden gefärbter Emaillen hervorbringen; die Farbe derselben ist abhängig von der Temperatur, von der Dauer des Brennens, von den oxydierenden oder reduzierenden Eigenschaften der Flamme und von der Ggw. fremder, selbst ungefärbter Metalle. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1018—27. 20/12. 93. Lab. von FRIEDEL.) FROMM.

G. Marek, *Abnahme des Zuckergehalts der Rüben während des Lagerns.* Vf. untersuchte dieselben Rüben im Dezember 1888 und im März 1889, und zwar sowohl polarimetrisch, wie auch durch Extraktion nach der alkohol. Methode. Stets nahm der Zuckergehalt erheblich ab, und der Verlust stieg mit der Temperatur des Lagerraumes. Der Einfluſs der Varietät, der Natur des Bodens, der Zus. der Düngemittel war fast gleich Null. Phosphathaltige Düngemittel üben keinen ungünstigen Einfluſs aus, sondern im Gegenteil in vielen Fällen eine günstige Einw. — Zwei Rüben von demselben Zuckergehalt können verschiedene Abnahmen zeigen; die stärkere Abnahme zeigt die, welche die meisten l. Nichtzuckerstoffe enthält. Dieser Umstand ist bei der Auswahl der Samenrüben zu berücksichtigen. Für die Zuckerfabrikation wird man in erster Linie die zuckerreichen Rüben verwerten. (Rev. intern. falsific. **7**. 68.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Über das Verhältnis zwischen Glycerin und Alkohol in Naturweinen.* Im Anschlusse an die Arbeit von KULISCH (**93**. II. 630. 955) erinnert der Vf. daran, dafs er schon früher (**88**. 1633) vorgeschlagen hatte, den Minimalwert des Verhältnisses von Glycerin zu A. auf 6 : 100 herabzusetzen. (Z. angew. Ch. 1894. 13—14. 1/1. Portici.) BODLÄNDER.

Ed. Donath, *Über die Gewinnung des Benzols bei der Verkokung der Steinkohlen.* Der Vf. giebt eine Darlegung der bei der Bildung von Benzol und Homologen desselben durch trockene Dest. verlaufenden Prozesse und der Formeln der hierher gehörigen Verbb. Das Leuchtgas ist, wiewohl der Teer desselben Bzl. enthält, nicht mit Benzoldampf gesättigt, sondern enthält bei 15° nur ein Viertel der zur Sättigung nötigen Menge. Besser als aus Leuchtgas läfst sich aus Koksofengasen, die nur zur Heizung dienen sollen, das Bzl. entziehen, u. die hierfür vorgeschlagenen und eingeführten Methoden werden von dem Vf. besprochen. Besonders eingehend ist die Beschreibung des *Absorptionsverfahrens*, bei welchem Bzl. und ähnliche Körper durch Anthracenöl aus den Gasen entfernt werden. Die Absorption erfolgt in Kolonnen, die denen der Ammoniaksodafabrikation ähnlich sind, in welchen die Soole sich mit dem ihr entgegenströmenden NH_3-Gas sättigt. Auch das von HEINZERLING (**93**. I. 1104) vorgeschlagene Verf., bei welchem die Abscheidung des Benzols durch starke Abkühlung des komprimierten Gases bei seiner Ausdehnung erfolgt, wird besprochen. — Die augenblicklichen Preisverhältnisse ermutigen nicht zur Errichtung von Neu-

anlagen; vermutlich werden aber die billigen Benzolpreise eine Verwendung des Bzl. zur Erhöhung der Leuchtkraft von Leuchtgas herbeiführen und dadurch wieder dem bei der Kokerei gewonnenen Bzl. lohnenden Absatz sichern. (Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 637—41. 649—53. Brünn.) BODLÄNDER.

A. M. Villon, *Die Lohgerberei mit Extrakten. Unterschiede der verschiedenen Extrakte von praktischen Gesichtspunkten aus. Vergleich mit Eichenrinde.* Reines Tannin, allein gerbt nicht. Um dem Leder die gewünschten Eigenschaften zu geben, muſs es von Extraktivstoffen begleitet sein. Von der verschiedenen Art dieser Extraktivstoffe und ihrem relativen Verhältnis zum Tannin hängt der Wert des Gerbmittels ab. Das beste Gerbmittel ist Eichenrinde, welche 80% Tannin, 17% assimilierbare Extraktivstoffe, 1% resinoide und 2% inerte Substanzen enthält. Alle Extrakte aus Eichenrinde sind weniger wert als die Rinde selbst. Die Extrakte aus Eichenholz und Kastanienholz sind ärmer an assimilierbaren Extraktivstoffen als die Eichenrinde und deren Extrakte, und daher nicht ohne Zusatz anderer Extrakte zu verwenden. Valonia, Dividivi und Knoppern kommen der Eichenrinde im Wert nahe. Die Rinden der Tanne, Fichte, Erle, Mimose und der Schierlingstanne enthalten zwar genug assimilierbare Substanzen, aber zuviel resinoide Extraktivstoffe. Quebracho enthält zu wenig assimilierbare Extraktivstoffe und hat seinen Hauptfehler in der Farbe. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 1038—44. 20/12. 93.) FROMM.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von gelben bis rotbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachryson.* Das Anthrachryson wird bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in eine Disulfosäure übergeführt, welche als wasserlöslicher Farbstoff von technischer Bedeutung ist. Man erhält die Disulfosäure durch Erwärmung von Anthrachryson mit der drei- bis vierfachen Menge 20%iger, rauchender Schwefelsäure auf 100°; das saure Natronsalz krystallisiert in goldgelben, grünschillernden Blättchen. Die Anthrachrysondisulfosäure färbt ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen, chromgebeizte Wolle in rotbraunen und Thonerde gebeizte Wolle in orangen Tönen an. Die Nuance dieser Ausfärbungen zeichnet sich durch hervorragende Lebhaftigkeit und Reinheit der Übersicht aus. Die Ausfärbungen sind seifenecht. Das Egalisierungsvermögen des Farbstoffes ist ausgezeichnet. (Patentbl. **14**. 1023. DRP. 70803. 20/12. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysondisulfosäure.* Die Anthrachrysondisulfos. des Patentes Nr. 70803 (vgl. vorstehend) liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 80—100° Dinitroanthrachrysondisulfosäure, einen wertvollen, wasserlöslichen Farbstoff von brauner Nuance. Die Sulfurierung und Nitrierung des Anthrachrysons können auch in einer Operation vorgenommen werden. In reinem Zustande bildet die Dinitroanthrachrysondisulfosäure ein grüngelbes, krystallinisches Pulver, das sich in W. und A. leicht löst, in Ä., Bzl., Chlf. aber äuſserst schwer löslich ist. Aus Eg. kann sie krystallisiert erhalten werden. Beim Erhitzen über 230° zersetzt sie sich ziemlich heftig. Die Dinitroanthrachrysondisulfosäure ist ein brauner, egalisierender Säurefarbstoff, der im sauren Bade und auf vorgebeizte Wolle zieht und durch nachträgliche Behandlung der sauren Färbungen mit Metallsalzen in andere Nuancen übergeführt werden kann. Die Färbungen sind durchgehends sehr walkecht. Besonders geeignet ist der Farbstoff für den Wolldruck. So ist er im Vigoureux-Kammzugdruck zur Erzeugung eines licht- und walkechten Braunes von besonderer Bedeutung. (Patentbl. **14**. 1024. DRP. 70806. 28/12. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diazobenzolsäure.* Läſst man auf alkal. Diazobenzollösung Ferricyankalium oder

Kaliumpermanganat oder ähnliche Oxydationsmittel einwirken, so erhält man einen Diazobenzolsäure genannten Körper von der Zus. $C_6H_5.N_2O_2H$. Derselbe wird der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Beim Verdunsten des Ä. bleibt die Diazobenzolsäure in silberweifsen Blättchen vom F. 46° zurück. Sie ist eine starke Säure, l. in Alkalien, Carbonaten und Ammoniak. Die Säure, wie sie durch Abdestillieren des Ä. gewonnen wird, verpufft, wenn die Temperatur des Wasserbades auf ca. 70° steigt; es ist daher notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich die Diazobenzolsäure um zu o-Nitranilin: $C_6H_5.N_2O_2H = C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$. (Patentbl. **14**. DRP. 70813. 24/1. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des p-Diamidophenylbenzimidazols.* Wird p-Nitrobenzanilid in Lsg. von Monohydrat bei einer Temperatur von 5—10° mit einem Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure nitriert, so erhält man das p-Trinitrobenzanilid von der Konstitution I.:

I. $NO_2(4)C_6H_3\begin{matrix}(1)NH—CO(1)C_6H_4(4)NO_2\\(2)NO_2\end{matrix}$ II. $NH_2(4)C_6H_3\begin{matrix}(1)NH—C(1)C_6H_4(4)NH_2\\(2)N\end{matrix}$

Dasselbe liefert, mit Eisenspänen und Salzsäure reduziert, das p-Triamidobenzanilid, welches beim Erhitzen im Vakuum auf 250° ein Molekül W. abgiebt und sich zum p-Diamidophenylbenzimidazol kondensiert von der Konstitution II. Die neue Anhydrobase hat mit dem Diamidophenylbenzimidazol, welches in der Patentschrift Nr. 68237 beschrieben ist, in ihrem Verhalten sehr viel Ähnlichkeit. Sie ist unl. in W. und Ä., l. in A. und Aceton. Ihr F. liegt über 250° C. Ihre Salze sind in W. äufserst ll. Mit Mineralsäuren und Natriumnitrit erhält man eine lösliche Tetrazoverb., die sich leicht und sofort mit Phenolen, Naphtolen, mit Phenol- und Naphtolsulfo- und -carbonsäuren, mit Amidosäuren etc. kombiniert. Sie unterscheidet sich jedoch von der Isomeren des Patentes Nr. 68237 schon äufserlich; während die m-p-Verb. ein hellgraues Pulver ist, stellt das p-Diamidophenylbenzimidazol ein rotbraunes, krystallinisches Pulver dar. Der Hauptunterschied, der durch die Konstitution bedingt ist, zeigt sich in den aus dem p-Diamin dargestellten Azofarbstoffen. Diese sind von lebhafterer und bedeutend blauerer Nuance als die Farbstoffe aus dem Diamidophenylbenzimidazol des Patentes Nr. 68237. (Patentbl. **14**. 1053. DRP. 70862. 31/7. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus p-Diamidophenylbenzimidazol.* Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe von grofsem technischen Wert entstehen durch Kombination der Tetrazoverb. des in der Patentschrift Nr. 70862 (vgl. vorstehend) beschriebenen p-Diamidobenzimidazols mit Phenolen und Aminen, deren Sulfo- und Carbonsäuren. Es werden sowohl einfache wie gemischte Disazofarbstoffe dargestellt. Die neuen Farbstoffe zeichnen sich besonders durch ihre bedeutende Affinität zur Baumwollfaser, durch grofse Seifechtheit und geringe Säureempfindlichkeit aus. In der Nuance erreichen sie die sog. Congofarben vollständig, übertreffen diese aber durch die oben erwähnten Eigenschaften. Von den Farbstoffen aus m-Diamidophenylbenzimidazol (Patent Nr. 68237) unterscheiden sich die neuen Farbstoffe durch ihre lebhaftere u. bei weitem blauere Nuance. (Patentbl. **14**. 1053. DRP. 70983. 20/10. 92.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 197 Z. 17 v. o. statt: $BaCl_2$- lies: $BaCO_3$.
S. 224 Z. 16 v. u. statt: HCl lies: HCy.
S. 231 Z. 5 v. o. hinter: Färbungen schalte ein: mit Traubenzucker.
S. 231 Z. 9 v. o. statt: angew. lies: anorg.
S. 250 Z. 6 v. u. statt: diesem KW-stoff lies: diesen KW-stoffen.

Schlufs der Redaktion: den 16. Januar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 6. 7. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. A. Wijs, *Die elektrolytische Dissociation des Wassers.* Vf. suchte die Frage zu lösen, ob reines W. den elektrischen Strom leitet oder nicht, d. h. ob ein Teil des W. elektrolytisch dissociiert ist, resp. ein Teil der Moleküle in Ionen zerfallen ist oder nicht. Je reiner W. ist, um so weniger leitet es bekanntlich den elektrischen Strom. So fand KOHLRAUSCH als niedrigste Zahl für das Leitungsvermögen ca. 0,28 bei 25° C., und es entstand die Frage, ob absolut reines W. den elektrischen Strom vielleicht überhaupt nicht leitet. Vf. ging nun von folgender Überlegung aus. Wenn in reinem W. ein Teil der Moleküle dissociiert ist, so gilt dafür die Gleichung:

$$C_{OH} \cdot C_H = k,$$

wo C_{OH} die Konzentration (Anzahl der Gramm-Ionen im Liter) der OH-Ionen, C_H die der H-Ionen bedeutet. Da in reinem W. $C_H = C_{OH}$, so wird die Konzentration der Ionen in reinem W. $= \sqrt{k}$. Bringt man nun Methylacetat in dieses W., so wird durch die verseifende Wirkung des W. Essigs. frei werden, welche natürlich sofort in H- und $C_2H_3O_2$-Ionen zerfällt. Es wächst also allmählich die Zahl der H-Ionen, und es muſs daher umgekehrt, da $C_H \cdot C_{OH}$ immer gleich bleibt, die Zahl der OH-Ionen abnehmen. Da nun aber ein OH-Ion ungefähr 1400-mal stärker verseifend wirkt, als ein H-Ion, so muſs sich dies in einer Verlangsamung der Verseifung äuſsern. Später dagegen, wenn die Zahl der OH-Ionen sehr klein geworden, u. viel Essigs., resp. viel H-Ionen vorhanden sind, wird die Verseifungsgeschwindigkeit wieder zunehmen. Das Minimum der Geschwindigkeit wird dann erreicht sein, wenn in derselben Zeit, wo 1400 H-Ionen entstehen, ein OH-Ion verschwindet. Aus der Minimumschnelligkeit läſst sich dann ferner die Anfangsschnelligkeit, die ja natürlich nie mathematisch genau bestimmt werden kann, berechnen, u. damit ist auch die Gröſse der Dissociation des W. gegeben. Es gelang nun Vf., dies Ab- u. Zunehmen der Verseifungsgeschwindigkeit zu konstatieren, wobei zur Bestimmung der frei werdenden, natürlich nur ungeheuer kleinen Mengen von Essigs. die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens auch hier mit Vorteil angewandt wurde. Das W. reinigte Vf. durch Dest. mit $KMnO_4$ und KOH, darauf mit $KHSO_4$ u. zum Schluſs durch Dest. im Vakuum. Alle Destillationen wurden in einem kupfernen, innen vergoldeten Kessel mit Zinnkühler vorgenommen. Das Methylacetat wurde sorgfältig fraktioniert. Um es vollkommen säurefrei zu erhalten, muſste es 3 Monate über Kalkstaub aufbewahrt werden. Die Bestimmung des Widerstandes geschah nach der Methode von OSTWALDT (88. 1374), mit dem Unterschied, daſs als Elektroden Platinbleche von 12 ccm Fläche mit einem Abstand von einigen Millimetern angewandt wurden. Vf. fand nun für $\sqrt{k}$ den Wert $0{,}12 \cdot 10^{-6}$, d. h. in reinem W. sind vorhanden $^1/_{80\,000\,000}$ % H-Ionen u. $^{17}/_{80\,000\,000}$ % OH-Ionen. (Sep. v. Vf. Akad. Proefschr. Amsterdam.) MUHLERT.

G. Hinrichs, *System der Atomgewichte.* Vf. glaubt, daſs die jetzt angenommene Einheit des Wasserstoffs die fehlerhafteste ist, die man haben kann, da das Atom-

gewicht des H unter allen das kleinste ist, und die Fehler daher stark multipli[illegible] werden. Das Atomgewicht des Silbers ist um eine Einheit, das des Bleies sogar [illegible] zwei Einheiten unsicher. Ein Gas darf überhaupt nicht als Maſstab genommen wer[illegible] Das ist ungefähr, als wenn man einen Metermaſsstab aus elastischem Gummi [illegible] bestimmter Tension und Temperatur als Maſseinheit nehmen wollte. Ebenso[illegible] darf die Vergleichseinheit der Atomgewichte eine Fl. sein. Sie muſs vielmehr [illegible] und mit anderen Eigenschaften begabt sein, denen nach Ansicht des Vf. allein [illegible] Diamant entspricht. Das Atomgewicht desselben nimmt Vf. zu 12 an, wonach [illegible] Grund von DUMAS' Bestimmungen das Atomgewicht des O = 16 ist. Als Fund[illegible]mentalpunkt erkennt Vf. auſser diesen beiden Atomgewichten noch Ca = 40 [illegible] Diese drei Atomgewichte werden nun in eine Kurve eingetragen und weitere Spek[illegible]lationen daran geknüpft, die zunächst ohne greifbares Resultat sind. (C. r. [illegible] 1075—78. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

Guido Moeller, *Über das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdat*[illegible] Es wurde Gefrierpunktserniedrigung und Leitungsvermögen für verd. Lsgg. der Sal[illegible] untersucht und aus letzterem zunächst der Dissociationsgrad und hierauf durch Z[illegible]hilfenahme der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht der nicht dissociiert[illegible] Moleküle bestimmt. Es ergaben sich so die Formeln Kaliumpersulfat = K_2S_2O[illegible] Ammoniumpersulfat = $(NH_4)_2S_2O_8$, Kaliumpermolybdat = $(NH_4)_2MoO_8$. Auch [illegible] von OSTWALD (**89**. I. 147) aufgestellte Regel, wonach die Zunahme des Leitungsve[illegible]mögens von Natriumsalzen mit der Verdünnung der Basicität der Säure proportio[illegible] ist, erwies sich anwendbar, und bestätigte die zweibasische Natur der Überschwefel[illegible]säure (vgl. auch **93**. II. 908). (Z. physik. Chem. **12**. 555—63. [Juli] 1893. II. Che[illegible] Lab. Berlin.) NERNST.

Rudolf Fabinyi, *Über eigentümliche Isomerieerscheinungen.* Vf. hat wiederh[illegible] beobachtet, daſs bei Darst. von Präparaten die Reihenfolge der zur Verwendu[illegible] gelangenden Ingredienzen auf die Natur der entstehenden Stoffe von Einfluſs i[illegible] Besonders ausgeprägt zeigten die salzsauren, bromwasserstoffsauren und schwefelsaur[illegible] Salze der Asarylaldoxime ein solches Verhalten. Das salzsaure Salz wurde dur[illegible] Einw. von Amylnitrit auf Asaron in alkoh. Lsg. unter Hinzufügen der berechnet[illegible] Menge Salzsäure dargestellt; seine Krystallisation wird durch Zusatz von Ä. b[illegible]schleunigt. Es resultierten Prismen von bräunlichgrüner Farbe; durch Umkrystall[illegible]sieren in Eisessig entstanden gelblichgrün gefärbte Prismen (F. 159,4°), weiteres Um[illegible]krystallisieren änderte nichts. Folgende Rkk. scheinen sich abzuspielen:

$$\text{I.}\quad C_5H_{11}ONO + HCl = C_5H_{11}OH + ClNO,$$
$$\text{II.}\quad ClNO + H_2O = HCl + HONO,$$
$$\text{III.}\quad C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\ CH\\ HONO\end{cases}.CH.CH_3 = C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\ CH.N.OH\end{cases} + CH_3CHO.$$

Die rückgebildete HCl lagert sich an das Asarylaldoxim an.

Wird bei Darst. des salzsauren Asarylaldoxims die Reihenfolge der Ingredienzen verändert, also zu dem in A. gelösten Asaron zunächst die entsprechende Menge Salzsäure gegeben und hierauf das Amylnitrit zugetröpfelt, so resultiert ein roter Körper, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ziegelrote Prismen bildet (F. 161,6°); diese Verb. hat gleiche Zus. wie der vorige. Beide Körper werden durch W. unter Abspaltung von HCl zerlegt, wobei wiederum zwei verschiedene Asarylaldoxime entstehen, deren Konstitution jedoch wahrscheinlich die gleiche ist:

$$C-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_2(OCH_3)_3$$

(Anti-Asarylaldoxim). Analog waren die mit HBr und H_2SO_4 anstatt HCl erhaltenen Resultate.

Bezüglich einer theoretischen Erklärung bemerkt Vf., dafs eine struktuelle Verschiedenheit der Isomere kaum zu denken sei; möglicherweise liegt eine etwas verschiedene geometrische Konfiguration vor. Dafür spricht die leichte Fähigkeit der instabileren Modifikation in die stabilere überzugehen; so können sämtliche Aldoxime durch Lösen in wasserfreien Ä. und Einleiten von HCl augenblicklich in die goldgelben salzsauren Salze übergeführt werden, welchem Zustande die ursprünglich grünen u. roten Aldoxime zustreben. (Z. physik. Chem. **12**. 564—82. Klausenburg.) NERNST.

H. C. Jones, *Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischen Verbindungen.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (**93**. II. 7 und 410) untersuchte Vf. HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, KOH, NaOH, NH_3, K_2CO_3, Na_2CO_3, und zwar ungefähr in den Grenzen 0,1—0,001 normal. Die so für den Dissociationsgrad erhaltenen Zahlen sind im allgemeinen etwas kleiner, als sich aus der Leitfähigkeit berechnet.

Auffallende Resultate lieferten die nicht leitenden organischen Verbb.; zur Unters. gelangten Rohrzucker, Dextrose, Harnstoff, Phenol, Äthyl- u. Propylalkohol. Bei Rohrzucker wuchs die Molekularerniedrigung von einer gewissen Konzentration (ca. 0,1 normal) mit zunehmender, sowohl wie mit abnehmender Verdünnung, wie folgende Zahlen zeigen:

Normalgehalt . . .	0,002	0,007	0,01	0,05	0,1	0,2	1,0
Molekularerniedrigung	2,35	2,30	2,27	2,20	1,94	2,00	2,8.

Ähnlich verhalten sich die anderen untersuchten Nichtleiter. Der Umstand, dafs die untersuchten Substanzen in grofsen Verdünnungen Werte geben, die auf eine Dissociation bis zu 20% hindeuten, ist zur Zeit ganz unerklärlich. (Z. physik. Chem. **12**. 623—56. Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Das Gewicht eines Liters normaler Luft.* Das Verhältnis des Sauerstoffs in der Luft unterliegt geringen Schwankungen, so dafs das Gewicht eines Liters Luft, das unter normalen Verhältnissen gemessen ist, um 0,1 mg schwanken kann. Es ist daher illusorisch, das Gewicht eines Liters Luft mit einer gröfseren Genauigkeit, als auf $^1/_{20}$ mg bestimmen zu wollen, wenigstens, wenn man nicht gleichzeitig die genauere Zus. der gewogenen Luft bestimmt, und es ist aus demselben Grunde illusorisch, das D. eines anderen Gases mit bezug auf die Luft genauer, als auf $^1/_{10000}$ zu bestimmen. Da es aber andererseits Interesse hat, die Verhältnisse zwischen den Gewichten mancher Gase genauer zu bestimmen, so schlägt Vf. vor, die Dichten der Gase auf Stickstoff zu beziehen. Die Wahl dieser Einheit wird durch folgende Gründe motiviert: Die Wahl der Einheit mufs notwendig auf eins der am schwierigsten zu verflüssigenden Gase fallen. Wasserstoff, der aus verschiedenen Gründen am geeignetsten scheinen würde, mufs verworfen werden, weil es nicht möglich ist, das Gewicht genauer als auf $^1/_{10000}$ seines Wertes festzustellen. Die geringste Spur von Verunreinigung ruft einen relativ beträchtlichen Fehler hervor. Von den drei Gasen, die übrig bleiben (N, O und CO), ist der Stickstoff am leichtesten rein zu erhalten, u. Verunreinigung mit Spuren von Luft hat den geringsten Einflufs, weil das D. von Luft dem des Stickstoffs sehr nahe liegt. Das Gewicht eines normalen Liters Stickstoff zu Paris ist 1,2570. (C. r. **117**. 1072—74. [26./12.*] 93.].) SACHSSE.

C. Poulenc, *Über Lithiumfluorid.* Schmilzt man amorphes Lithiumfluorid, welches durch die Rk. von gasförmiger HF auf Lithiumchlorid oder Lithiumoxyd

entsteht, mit dem vierfachen Gewicht eines Flufsmittels bestehend aus dem Fluorhydrat des Fluorkaliums und Chlorkalium bis zum klaren und ruhigen Flusse und läfst die Schmelze langsam abkühlen, so lassen sich durch Auswaschen der Schmelze mit W. zwei krystalline Formen des Lithiumfluorids, reguläre Oktaeder und perlmutterglänzende Blättchen gewinnen. Mit dem Fluorhydrat des Fluorkaliums allein erhält man das Lithiumfluorid nur in Blättchen. Mit Chlorkalium allein erhält man beide Formen. U. Mk. ist leicht zu erkennen, dafs die Blättchen aus einer Aneinanderreihung von Oktaedern bestehen. Das Lithiumfluorid ist wl. in W., unl. in 95% A. Von heifser HCl wird es wenig angegriffen, HNO_3 löst es fast bei gewöhnlicher Temperatur. H_2SO_4 zers. es zu Lithiumsulfat und HF. In einem Strome von HF erwärmt, schm. es bei gegen 1000° u. verflüchtigt sich teilweise bei 1100—1200°. Wasserdampf zers. das Lithiumfluorid bei Rotglut kaum, gasförmige HCl zers. es bei Rotglut zu Lithiumchlorid u. HF. Das Lithiumfluorid bildet den Übergang zwischen den Fluoriden der Alkalien und denen der alkal. Erden. (Bull. Soc. Chim. Paris **11**. 15—17. 5/1.) FROMM.

N. Passerini, *Der Gehalt des Regenwassers an Chlor.* Die Beobachtungen wurden in der Nähe von Florenz angestellt, wo mit Ausnahme der Nordwestwinde alle Winde über das Meer gestrichen sind. Der Regenmesser war in gerader Linie 75 km vom Ligurischen, 107 km vom adriatischen Meere entfernt. Die gefundenen Mengen Cl schwankten zwischen 0,168 mg und 24,177 mg pro Liter. Die Richtung des Windes übte keinen konstanten Einfluſs auf die Menge Chlor, die sich im Regenwasser fand, immerhin war diese im allgemeinen am gröfsten, wenn Westwind oder Südwind geweht hatte, und am geringsten bei Südost- und Ostwind. Am Meere war die Menge Cl oft sehr erheblich und stets gröfser als im Inneren der Halbinsel. Dicht am Meeresspiegel enthielt das Regenwasser durchschnittlich in 1 l 116,77 mg Cl. (Boll. della scuola agrar. di Scandicci presso Firenze 1893. 12—22; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 1. Januar 94.) SACHSSE.

Em. Schöne, *Das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen.* Das Vorkommen des Superoxyds in Luft und Ndd. ist von verschiedenen Forschern und namentlich auch vom Vf. durch eine ausgedehnte Untersuchung festgestellt worden. Dagegen hat ILOSVAY DE ILOSVA eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht (**89**. II. 841), durch die er den Beweis zu führen sucht, dafs in der Luft und deren Ndd. kein Superoxyd und auch kein Ozon vorkomme, sondern dafs die Rkk., aus denen man bisher auf diese Körper geschlossen habe, auf salpetrige Säure zu beziehen seien. Vf. giebt nun eine Widerlegung dieser Behauptungen ILOSVA's bezüglich des Superoxyds und hält die Behauptung, dafs das atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd besteht, aufrecht, ebenso wie alle Schlüsse, die er aus seinen früheren systematischen Unterss. gezogen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3011—27. 8/1.) SACHSSE.

G. Stillingfleet Johnson, *Das Verhalten der flüssigen Legierung von Natrium und Kalium in Berührung mit trockenem Sauerstoffgas.* Die Legierung behielt in Berührung mit trockenem Sauerstoff von verschiedenen Drucken eine glänzende Oberfläche; bei Erhitzung unter Rotglut im trockenen Sauerstoff entzündete sie sich und verbrannte mit explosiver Heftigkeit. (Chem. News **69**. 20. 12/1. London.) BODL.

Th. Salzer, *Über das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat.* Nach GIRARD (GMELIN-KRAUT's Handbuch) sollen durch Kochen von wss. pyrophosphorsaurem Natron mit Schwefelblumen unterschwefligsaures Salz und Orthophosphorsäure entstehen. Hierbei erschien die Behauptung GIRARD's sehr unwahrscheinlich, dafs die Pyrophosphorsäure (unter der Einw. des Schwefels) einen Augenblick frei, in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen

sollte. In Wiederholung des GIRARD'schen Vers. kochte Vf. 5 g Natriumpyrophosphat in 150 g W. gelöst mit Schwefelblumen (0,5—10 g in 7 Versuchen), wobei die Fl. zuerst dunkelbraun, dann heller, schliefslich (nach 8—10 Stunden) farblos wurde. Als Gase entwickelten sich hierbei Schwefelwasserstoff und eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels.

Eine Probe der braungewordenen Fl. enthielt Natriumpolysulfid. Die farblos gewordene Fl. enthielt Natriumthiosulfat und Natriumpyrophosphat. Beim Eindampfen der Fl. scheidet sich der gröfste Teil des Pyrophosphats unverändert wieder aus. Als Reaktionsgleichung ergiebt sich zunächst:

$$x\,Na_4P_2O_7 + 12\,S + 3\,H_2O = 2\,Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 6\,Na_2HP_2O_7 + (x-6)\,Na_4P_2O_7.$$

Schwefelnatrium wird dann nach folgender Gleichung zerlegt:

$$Na_2S_5 + 3\,H_2O = Na_2S_2O_3 + 3\,H_2S,$$

wobei die Bildung der Polythionsäure vernachlässigt ist. Das Trinatriumpyrophosphat zerfällt ferner in Neutralsalz und saures Salz, welches neben Thiosulfat in der Mutterlauge bleibt.

Der Schwefel entzieht also bei höherer Temperatur dem neutralen pyrophosphorsauren Natrium unter gleichzeitiger Verb. mit den Elementen des Wassers einen Teil des Alkalis, wobei eine bemerkenswerte Reduktion oder Umwandlung der Pyrophosphorsäure nicht stattfindet.

Eine geringe Ausscheidung von pyrophosphorsaurem (und metaphosphorsaurem?) Kalk beim Eindampfen der Lsg. zeigt, dafs in einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$ der Nachweis von Ca durch Ammoniumoxalat erschwert oder verhindert wird.

Brom wirkt auf eine Lsg. von Natriumpyrophosphat unter Bildung von Bromnatrium und unterbromigsaurem Natrium etwa nach der Gleichung:

$$x\,Na_4P_2O_7 + 2\,Br + H_2O = NaBr + NaOBr + 2\,Na_2HP_2O_7 + (x-2)\,Na_4P_2O_7.$$

Jod reagiert in ähnlicher, doch schwächerer Weise. Auf Dinatriumorthophosphatlsg. sind S, Br und J auch nicht ohne Einfluſs. (Arch. d. Pharm. **231**. 663—67. 20/12. [26/11.] 93.) WACHTER.

Albert van de Velde, *Über kolloidales Bleichlorid.* Mischt man Lsgg. von 379 g Bleizucker und 117 g Kochsalz in je 1 l W. bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig miteinander, so erhält man einen schleimigen, fadenziehenden Nd., bestehend aus gelatinösem, neben etwas krystallisiertem Chlorblei. Bei niederer Temperatur hält sich das erstere einige Tage unverändert, geht dann aber allmählich in krystallisiertes Chlorid über. Seine Lsg. in h. W. liefert beim Erkalten sofort Krystalle. Je verd. Lsgg. man anwendet, um so schwieriger erhält man die gelatinöse Modifikation und überhaupt nur bei Anwendung von l. organischen Bleisalzen, nicht aber z. B. bei Anwendung von Bleinitrat. (Chem.-Ztg. **17**. 1908. 27/12. 93.) MUHLERT.

Chapman Jones, *Über das Produkt der Einwirkung von Merkurichlorid auf metallisches Silber.* Bei der Behandlung eines photographischen Bildes mit Sublimatlsg. wird das metallische Silber in eine weifse Substanz übergeführt, die allgemein für ein Gemisch von Merkurochlorid und Silberchlorid angesehen wird. Gröfsere Mengen dieser Substanz wurden durch Behandlung von reduziertem Silber mit festem Sublimat und wenig W. bereitet, und das Prod. durch ein Schlämmverfahren von unverändertem Silber und Sublimat getrennt. Die Zus. des Produktes entspricht der Formel $AgHgCl_2$, D. 6,495, während das berechnete D. eines Gemenges von AgCl und HgCl 6,618 wäre. Durch Schlämmen mit W. lassen sich die Chloride nicht trennen. Durch Chlorammonium wird die Verb. nach der Gleichung zerlegt:

$$3\,AgHgCl_2 = Ag + Hg + 2\,AgCl + 2\,HgCl_2.$$

Kaliumchlorid wirkt ähnlich wie Chlorammonium. Die Einw. von Cyankalium verläuft nach der Gleichung:

$$3AgHgCl_2 + 6KCy = Ag + Hg + 2KAgCy_2 + 2HgCy_2 + 6KCl;$$

es scheidet sich aber etwas mehr Quecksilber und weniger Silber aus, weil das Silber einen Teil des Quecksilbers der Lsg. fällt. Bei der Einwirkung des Doppelsalzes auf Kaliumsilbercyanid erfolgt wahrscheinlich primär die Rk.:

$$HgAgCl_2 + KAgCy_2 = Ag + AgCl + HgCy_2 + KCl.$$

Der Nd. enthält aber ziemlich viel Cyanquecksilber, weil dieses mechanisch vom Chlorsilber zurückbehalten wird. Aufserdem findet sich im Rückstande Cyansilber, das durch die Umsetzung:

$$AgCl + KAgCy_2 = KCl + 2AgCy$$

in denselben gelangt ist. Ammoniak verwandelt das Silbermerkurochlorid in zwei schwarze Substanzen der noch nicht sicher aufgeklärten Zus. $NH_2AgHgCl$ und $NH.AgHg_2Cl$. Durch eine 2%ige Natronlauge wird das Doppelsalz geschwärzt, und in ein Gemenge von Silber- und Merkurooxyd und von Silberchlorid verwandelt. Natriumcarbonat, welches Chlorsilber kaum beeinflufst, entzieht dem Doppelsalz schnell auch das an Silber gebundene Chlor und hinterläfst einen Rückstand, aus welchem durch verd. HNO_3 Silber und Quecksilber ausgezogen werden kann. Erhitzt man Silbermerkurochlorid mit konz. HCl, so scheidet sich Quecksilber aus, indem die Umsetzung erfolgt:

$$2AgHgCl_2 = Hg + HgCl_2 + 2AgCl;$$

etwas Silber wird aus dem in Lsg. gegangenen Chlorsilber durch das Quecksilber metallisch gefällt. Ferrooxalat wirkt auf das Doppelchlorid ebenso, wie auf die einfachen Chloride, indem es dieselben zu Metallen reduziert. Natriumsulfit schwärzt Quecksilberchlorür, indem zunächst die Verb. $Hg(SO_3)_2Hg_2$ gebildet wird. Diese zers. sich unter dem Einflufs des überschüssigen Merkurinatriumsulfits, indem die Verb. $HgNa_2(SO_3)_2$ in Lsg. geht, und metallisches Quecksilber sich ausscheidet. Ein Mol. Chlorsilber wird von 3,97 Mol. Natriumsulfit gel. Die Wirkung auf das Doppelsalz ist von der auf die einfachen Chloride verschieden, indem dabei die Rk. erfolgt:

$$4AgHgCl_2 + 7Na_2SO_3 + xNa_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3.xNa_2SO_3 + 3HgNa_2(SO_3)_2 + 8NaCl.$$

Durch Natriumthiosulfat wird das Silbermerkurochlorid nach der Gleichung:

$$3HgAgCl_2 = Ag + Hg + 2AgCl + 2HgCl_2$$

zers. Aufserdem wird noch etwas metallisches Silber aus dem in Lsg. gegangenen Chlorsilber durch Quecksilber gefällt; die umgekehrte Rk. der Fällung von Quecksilber aus der Thiosulfatlsg. durch metallisches Silber findet nicht statt. — Nur HCl, Ferrooxalat, Ätznatron und Natriumcarbonat wirken so, als wenn die Chloride mechanisch gemischt wären. Gegen die übrigen Reagenzien verhält sich die durch Einw. von Sublimat auf Silber erhaltene Substanz wie eine chemische Verb. der Zus. $AgHgCl_2$. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 983—88. London. Section. [4/12.* 93.].)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Horace Landau, *Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Bariums.* (Mit 1 Tafel.) Mit sorgfältig gereinigten Materialen erhielt Vf. die folgenden Werte. — *Önanthyl-*

säure. Die Löslichkeit des Silbersalzes ist $L = 0{,}063\,475 + 0{,}001\,880\,89\,t + 0{,}000\,001\,30\,t^2 + 0{,}000\,000\,064\,29\,t^3$; die des Bariumsalzes von 1,6—30,7° $L = 1{,}7602 + 0{,}003\,405\,52\,(t-1{,}6) - 0{,}000\,004\,014\,3\,(t-1{,}6)^2$, von 30,7—83,5° $L = 1{,}6577 + 0{,}006\,091\,93\,(t-30{,}7) + 0{,}000\,168\,803\,(t-30{,}7)^2$; die des Calciumsalzes $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + H_2O$ ist von 2—15,8° $L = 0{,}889\,86 - 0{,}003\,309\,3\,(t-2) - 0{,}000\,313\,34\,(t-2)^2$, von 15,8—41° $L = 0{,}7849 - 0{,}000\,347\,32\,(t-15{,}8) + 0{,}000\,017\,719\,(t-15{,}8)^2$, von 41—76° $L = 0{,}7874 + 0{,}004\,943\,(t-41) - 0{,}000\,068\,26\,(t-41)^2$. — *Trimethylessigsäure.* Die Löslichkeit des Bariumsalzes ist $L = 34{,}2546 - 0{,}035\,653\,6\,(t-2) - 0{,}002\,515\,18\,(t-2)^2 + 0{,}000\,047\,568\,(t-2)^3$; die des Calciumsalzes $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ ist von 1—37,3° $L = 7{,}2424 - 0{,}051\,727\,6\,(t-1) + 0{,}000\,777\,73\,(t-1)^2$, von 37,3—78,5° $L = 6{,}3894 + 0{,}017\,715\,5\,(t-37{,}3) + 0{,}000\,130\,74\,(t-37{,}3)^2$. (Monatshefte f. Chemie **14**. 707—17. 29/12. [2/11.*] 93. Univ.-Lab. Prof. Lieben.) Fromm.

W. Seifert, *Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden.* (Mit 1 Tafel) (I. Mittl.) Durch das früher (**92**. II. 604) beschriebene Verf. hat Vf. aus den Traubenbeeren verschiedener Sorten zweier Jahrgänge wechselnde Quantitäten eines in Chlf. l. Gemenges erhalten, das durch seine Löslichkeit in A. in drei Substanzen, *A* ll. in k. A., *B* l. in h., unl. in k. A., *C* unl. in h. A., zerlegt wurde. *A* krystallisiert aus verdunstendem A. in Nadeln und wird als *Vitin* bezeichnet, es ist unl. in W., ll. in A. und Chlf., l. in Ä. und Tetrachlorkohlenstoff; in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, CS_2 und Eg. l. sich das Vitin in der Wärme und krystallisiert beim Erkalten aus. In PAe. ist das Vitin unl. Das Vitin dreht die Polarisationsebene nach rechts, sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +59°\,87'$, sein F. 250—255°. Verd. Säuren und konz. HCl scheinen das Vitin nicht anzugreifen, von konz. H_2SO_4 wird es orangerot gefärbt, von konz. HNO_3 lebhaft zers. In einer Lsg. von Essigsäureanhydrid mit konz. H_2SO_4 behandelt, giebt das Vitin eine purpurrote Lsg. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ist für das Vitin die Formel $C_{30}H_{52}O_2$ ermittelt. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kann das Vitin in *Monoacetylvitin*, F. 239°, übergeführt werden, das Vitin enthält demnach eine Hydroxylgruppe. Brom substituiert das Vitin, schmelzendes Kalihydrat greift es verhältnismäßig wenig an. Das Vitin liefert krystallisierende Salze mit Ammoniak, Calcium, Kupfer, nicht krystallisierende mit Blei und Silber. Außer in den Beeren amerikanischer Trauben scheint auch in vitis vinifera Vitin oder ein demselben nahe stehender Körper vorzukommen. Der Körper *B*, F. 69—70°, gab bei der Verseifung mit alkoh. NaOH eine Reihe von fraktionierten Fällungen, deren eine in ihren analytischen Daten dem Myricylalkohol entspricht, während eine andere der Cerotinsäure oder Melissinsäure zu entsprechen scheint. — Auch der Körper *C*, F. 72°, giebt eine Reihe von Wachsalkoholen, deren einer bei 79° schm., und eine Reihe von Säuren der FF. 60—79°. (Monatshefte f. Chemie **14**. 719—37. 29/12. [2/11.*] 93. Klosterneuburg bei Wien. Lab. d. k. k. chem.-physiolog. Vers.-Stat. f. Wein u. Obstbau.) Fromm.

Dobroslav Milojković, *Über den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure.* Der auffallende Verlauf der Löslichkeitskurve veranlaßt Vf. zur Unters. des Wassergehaltes der in der Überschrift genannten Salze. Eine Lsg. von bernsteinsaurem Calcium liefert bei der Verdunstung bei 20—22° ein Salz mit $3H_2O$, bei 80—85° ein Salz mit $1H_2O$. Schüttelt man eines dieser Salze, gleichviel welches, mehrere Stunden mit W. von 23°, so enthält das am Boden liegende Salz stets $3H_2O$, schüttelt man die Salze mit W. von 60°, so enthält das am Boden liegende Salz stets $1H_2O$. Die Existenz dieser Salze, welche Fehling auf anderem Wege gewonnen hat, und ihr Übergehen in einander erklärt den auffallenden Verlauf der Löslichkeitskurve. — Das methyläthylessigsaure Calcium zeigt einen ähnlichen Wechsel im Wassergehalt, welcher von der Temperatur der damit in Berührung ge-

brachten Salzlsg. abhängt; bei 0° enthält das Salz $5H_2O$, bei 25° $3H_2O$ und bei [illegible] $1H_2O$. (Monatshefte f. Chemie **14**. 699—706. 29/12 [19/10.*] 93. Wien. Chem. U[illegible] Lab. Prof. LIEBEN.) FROM[illegible]

B. Grützner, *Über einen krystallisierten Bestandteil der Früchte von Picra[illegible] Camboita Engl.* Vf. berichtete bereits kürzlich (**93**. II. 319) über das *„Picramni[illegible]* welches im wesentlichen aus einem eigentümlichen Pflanzenfett besteht. Das[illegible] hat die Eigenschaft, sich aus seiner Lsg. in h. Ä. beim Erkalten in glänzen[illegible] Kryställchen abzuscheiden. Die demselben zu Grunde liegende S. wird aus alk[illegible] Lsg. durch W. in kleinen Schüppchen, F. 50,5°, abgeschieden. Die Analyse führt [illegible] der Formel $C_{18}H_{32}O_2$. In dem Fett ist dieselbe als Triglycerid enthalten. Das [illegible] Salz bildet feine Nadeln, die sich bei 160° zers. und unl. in W. sind, das ebenfa[illegible] unl. Ba-Salz ist amorph. Durch Brom in Chlf.-Lsg. wird ein Di- und Tetrabro[illegible] derivat gebildet, beide sind Additionsprodd. Ersteres kryst. aus absol. A. in weiß[illegible] Krystallen, F. 32°, letzteres vom F. 138°. Die S. ist offenbar identisch mit der v[illegible] ARNAUD (C. r. **92**. I. 281) in den Samen von Picramnia Sow oder Tariri aufgefunden[illegible] Taririnsäure, obwohl derselbe den F. des Tetrabromids zu 125° angiebt. Die S. i[illegible] mit der Stearols. isomer, von welcher sie sich besonders durch ihren F., Krystall[illegible] form, Löslichkeit der Salze u. durch ihre Bromderivate unterscheidet. (Chem.-Ztg. 1[illegible] 1851—52. 16/12. 93.) MUHLERT.

G. Kleine, *Über Einwirkung von Äthylenbromid, Propylenbromid, Isobutyl[illegible] bromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin.* Bei der Ein[illegible] von Isobutylenbromid auf Trimethylamin in äquimolekularen Mengen wurde nur Tri[illegible] methylaminbromhydrat isoliert; wurden dagegen 2 Moleküle Trimethylamin auf 1 Mol. des Isobutylenbromids zur Rk. gebracht, so liefs sich aus dem Reaktionsprod. auße[illegible] Trimethylaminbromhydrat *Isocrotylbromid*, K. 90—92°, und dessen Additionsprod. a[illegible] Trimethylamin isolieren. Das letztere wurde in *Isocrotyltrimethylammoniumplatin[illegible] chlorid*, F. 209°, und die entsprechende Goldchloridverb., F. 190—191°, übergeführt. Brom verwandelt das Isocrotyltrimethylammoniumbromid in ein Perbromid, $(H_3C)_3N$[illegible] $Br.CHBr.CBr:(CH_3)_2 + 2Br$, welches durch Kochen mit A. unter Verlust von 2[illegible] in *Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid*, F. 145°, übergeht. Die Platinchloridverb. des letzteren Körpers schm. bei 212—213°, die Goldchloridverb. bei 145°. Durch alkohol. KOH und durch Wasserstoff in statu nascendi erleidet das Dibromisobutyl[illegible] trimethylammoniumbromid tiefer greifende Zers. Durch feuchtes Silberoxyd wird[illegible] außer dem Bromatom am Stickstoff auch 1 Molekül HBr aus der Seitenkette ab[illegible] gespalten, und es entsteht eine *Monobromisocrotylammoniumbase*, deren Platindoppel[illegible] salz bei 203—204°, deren Golddoppelsalz bei 126° schm., u. deren Salze merkwürdiger[illegible] weise kein Brom addieren. Durch die Einw. von Silbernitrat auf Dibromisobutyl[illegible] trimethylammoniumbromid scheint neben Trimethylamin *Dioxyisobutyltrimethyl[illegible] ammoniumbase* zu entstehen. — Auch Pseudobutylenbromid reagiert auf Trimethyl[illegible] amin in äquimolekularen Mengen nur unter Bildung von Trimethylaminbromhydrat. Werden 2 Moleküle Trimethylamin verwendet, so entstehen noch Pseudocrotylbromid, K. 90—91,8°, und *Hexamethylpseudobutylendiaminbromür*, $\frac{H_2C\,.\,CH\,.\,CH\,.\,CH_2}{(H_3C)_3\dot{N}Br\quad Br\dot{N}(CH_3)_3}$, dessen Platinchloridverb. bei 224° schm.; bei der Darst. des entsprechenden Gold[illegible] salzes scheint sich die Verb. zu zers., indem neben der Goldchloridverb. des Tri[illegible] methylamins auch diejenige einer *Pseudocrotyltrimethylammoniumbase* entsteht. — Die Einw. von 1 Mol. Äthylenbromid auf 2 Mol. Trimethylamin lieferte Tetramethyl[illegible] ammoniumbromid, Trimethylaminäthylenbromid (vgl. A. W. HOFMANN, **58**. 913), Trimethylaminbromhydrat, Aldehyd u. Aldehydharz, *Hexamethyläthylendiaminbromür*, dessen Platinchloriddoppelsalz bei 275—276°, dessen Goldchloriddoppelsalz bei 223 bis 225° schm., *Vinyltrimethylammoniumbromid (Neurinbromid)*, das Neurinplatinchlorid,

schm. bei 213—214°, das Neuringoldchlorid bei 238—239°, und endlich entsteht bei dieser Rk. noch Dimethylaminbromid. — Propylenbromid reagiert bei 100° auf Trimethylamin unter Bildung von Trimethylaminbromhydrat, Dimethylaminbromhydrat, *α*-Monobrompropylen, K. 58—65°, und *β-Propenyltrimethylammoniumbromid*, dessen Platinchloridverb. bei 248—249° schm. Bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Propylenbromid und 2 Mol. Trimethylamin, aufser dem Trimethylaminbromhydrat, noch ein anderes Salz, F. 187—192°, gebildet, welches noch nicht näher untersucht ist. — Aus 1 Mol. Amylenbromid und 2 Mol. Trimethylamin entstehen bei 100° neben Trimethylaminbromhydrat *Hexamethylamylendiaminbromid*, welches in eine Platinchloridverb., F. 203°, übergeführt wurde, und *Valeryltrimethylammoniumbromid*; die dem letzteren entsprechende Platinchloridverb. schm. bei etwa 206°, die Goldchloridverb. bei 193°. Valeryltrimethylammoniumbromid addiert 10 Atome Brom unter Bildung eines Perbromids, welches beim Kochen unreines Dibromamyltrimethylammoniumbromid liefert. — Die physiologische Wirkung der stark giftigen Isokrotyl- und Valeryltrimethylammoniumchloride ist von der des homologen Neurins verschieden und nähert sich der entsprechenden Allylverb. (Inaug.-Diss. Marburg 1893. [1—72.])
FROMM.

C. Scheibler und **H. Mittelmeier**, *Studien über die Stärke.* Vff. besprechen in Fortsetzung ihrer früheren Unters. (vgl. **91.** I. 532) die Stärkeformel u. die Vorgänge bei der Hydrolyse, wobei die kürzlich (S. 22) erschienene Arbeit von LINTNER und DÜLL einer scharfen Kritik unterzogen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 2930—37. 8/1.)
SACHSSE.

F. Röhmann, *Isomaltose.* Veranlafst durch die vorläufige Mitteilung von KÜLZ und VOGEL (S. 143) teilt Vf. ebenfalls einige Beobachtungen über die Isomaltose mit. Dieselbe konnte aus dem Osazongemisch dargestellt werden, das man aus den Saccharifikationsprodd. erhält, die nach dreistündiger Einw. von Blutserum auf Stärkekleister entstanden sind. Vf. hat auch gemeinsam mit W. SPITZER festgestellt, dafs in der Leber aufser dem Glykogen noch eine andere Substanz enthalten ist, die beim Kochen mit HCl einen Quecksilbercyanid in alk. Lsg. reduzierenden Körper liefert. Die Unters. der Osazone zeigt, dafs in der Leber neben Traubenzucker noch ein Körper vorhanden ist, dessen Osazon einen niedrigeren N-Gehalt als Glykosazon besitzt. Die Menge desselben ist in der Hundeleber nur gering. Einige Erscheinungen, die bei dem Verfahren zur Trennung der Osazone beobachtet wurden, deuten darauf hin, dafs jenes Osazon mit niedrigem N-Gehalt das Osazon der Isomaltose war. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 849—50. 23/12. 93.)
SACHSSE.

Ernst Schmidt, *Rohrzucker aus der Wurzel von Scopolia carniolica.* Vf. hat den Rohrzucker in Substanz dargestellt und seine Identität durch Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften festgestellt. (Apoth.-Ztg. **9.** 6. 3/1.)
SACHSSE.

Em. Deltour, *Raffinose.* Nach der Unters. des Vfs. ist die bei der optischen Analyse der Rübenmelasse ermittelte Substanz zum gröfsten Teil keine Raffinose, es sind andere polarisierende Körper wie die Raffinose. Diese Substanzen bilden sich während des Betriebes, in den Krystallisationsbehältern z. B. in den angegebenen Verhältnissen als Raffinose berechnet 0,43 auf 100 Zucker. Dieselben bilden sich ebenfalls während des Verkochens in noch nicht bestimmten Verhältnissen. Die Menge der sich bildenden Produkte hängt von vielen Umständen, Zeit, Temperatur, Konzentration etc. ab. Das Verhältnis, indem sie dialysieren, konnte bisher nicht bestimmt werden, da die in der Melasse nach der Osmose vorhandene Menge der Substanz nicht bekannt war. Der Raffinosegehalt der Rübe läfst sich nicht durch Umrechnung aus der Melasse bestimmen, das Resultat wird stets zu hoch sein. Der Raffinosegehalt der Rübe beträgt kaum 0,01%, eine Menge, deren Einflufs bei der

wss. Digestion gar nicht in Betracht kommt. Nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft kann die Raffinose weder qualitativ, noch quantitativ durch die optische Inversion in Melassen oder sonstigen Produkten der Zuckerfabrikation nachgewiesen werden. Die Verss. des Vfs. bestätigen vollkommen die Arbeiten von HERZFELD u. AULARD, was das Vorkommen der Raffinose in Melassen, osmosiert oder nicht, anlangt. (Z. Ver.-Rübenzuck.-Ind. 1893. 1054—60. Dezember 1893.) SACHSSE.

Edmund O. v. Lippmann, *Kleinere Mitteilungen.* 1. Ein Zersetzungsprodukt des Zuckerkalkes. Aus verschiedenen Mitteilungen ist bereits bekannt, dafs das dreibasische Kalksaccharat keine unbeschränkte Haltbarkeit besitzt, sondern dafs es sich allmählich zers. Vf. teilt eine ähnliche Erfahrung mit, wonach er aus einem etwa 2 Jahre aufbewahrten Trisaccharat *Acetondicarbonsäure*, $CO(CH_2.COOH)_2$, erhalten hat. Auch eine Erfahrung aus dem Grofsbetriebe, die Vf. mitteilt, bestätigt, dafs der Zuckerkalk dem Aceton nahestehende Spaltungsprodukte liefern kann.

2. Zersetzungsprodukte des Rohrzuckers. Bei der Fabrikation des Kandiszuckers aus reinem weifsen Krystallzucker tritt bisweilen eine schwache Säuerung der Füllmassen ein, die von der Bildung bemerkenswerter Produkte begleitet sein kann. Von denselben hat Vf. nachgewiesen eine Substanz von der Zus. des *Dimethylfurfurans*, C_6H_8O, die aber im übrigen so sehr dem sog. *Metaceton* glich, dafs Vf. schon früher die Vermutung ausgesprochen hat, das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, eine Vermutung, die dann von E. FISCHER bestätigt worden ist. Von aliphatischen Säuren war *Trioxybuttersäure* vorhanden. Weiterhin war eine sirupöse Säure nachweisbar, die an die sog. *Hexepinsäure* von MAUMENÉ erinnerte, und von aromatischen Produkten Brenzkatechin und Protokatechusäure.

3. Eine stickstoffhaltige Säure aus Rübensaft. Aus Abscheidungen, die bei der Verarbeitung schlecht erhaltener Rüben erhalten wurden, erhielt Vf. eine N-haltige Säure, $C_6H_5NO_4$, die identisch war mit der *Citraxinsäure*, dem α-α'-Dioxyderivat der γ-Pyridincarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3057—63. 8/1.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Trehalose.* Wenn es auch bekannt ist, dafs die Trehalose bei der Inversion Traubenzucker liefert, so weifst man doch noch nicht, ob der Traubenzucker das einzige Inversionsprodukt ist. Vf. hat daher in dieser Beziehung Verss. angestellt, aus denen sich ergiebt, dafs aus der Trehalose bei der Inversion in der That keine andere Zuckerart entsteht als Traubenzucker. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3094—98. 8/1. Zürich.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Ein im Steinpilz (Boletus edulis) enthaltenes Kohlehydrat.* Vf. hat eine Substanz von der Formel $C_6H_{10}O_5$ dargestellt, die er einstweilen als *Paradextran* bezeichnet, und die bei der Verzuckerung Traubenzucker lieferte. (Ber. Dtsch chem. Ges. **26**. 3098—99. 8/1. Zürich.) SACHSSE.

Aug. Schneegans, *Über eine neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradikalen substituierten Harnstoffe.* Bis jetzt wurden die mit tertiären Alkoholradikalen substituierten Harnstoffe nach der WÜRTZ'schen Methode durch direkte Vereinigung der Carbimide der entsprechenden Alkoholradikale mit Ammoniak oder primären und sekundären Alkoholbasen gewonnen.

Die Darst. der betr. Carbimide geschieht am zweckmäfsigsten durch Einw. von Alkyljodüren auf Silbercyanat, wobei das letztere stets aus frisch bereitetem Kaliumcyanat bereitet werden mufs. Statt der Jodüre lassen sich nach Vf. auch die Bromide und Chloride verwenden, von welchen erstere schon in der Kälte, letztere nach schwachem Anwärmen auf Silbercyanat einwirken.

Eine bequemere und raschere Methode zur Darst. der betr. substituierten Harnstoffe besteht in der direkten Einw. der Halogenderivate der Alkohole auf Harnstoff in Ggw. einer Base (Bleihydroxyd), wobei ein Amidwasserstoffatom des Harnstoffes durch das Alkoholradikal ersetzt wird:

$$Pb(OH)_2 + 2C(CH_3)_3Cl + 2CO(NH_2)_2 = 2NH_2—CO—NH.C(CH_3)_3 + PbCl_2 + 2H_2O.$$

Am besten wendet man die Bromide an, bei welchen die Ausbeute ca. ein Drittel der genommenen Bromidmenge beträgt. Statt $Pb(OH)_2$ läfst sich auch das Bleiweifs des Handels verwenden.

Verbb.: 1. *Butylharnstoff mit tertiärem Butyl*, $NH_2—CO—NH.C(CH_3)_3$ (F. 172° unter teilweiser Zers.; Nadeln aus verd. A.), erhalten aus tertiärem Butylbromid (K. 71—73°), Bleiweifs und Harnstoff bei 80—110°. — 2. *Amylharnstoff mit tertiärem Amyl*, $NH_2—CO—NH.C(CH_3)_2C_2H_5$ (F. 151—152°, monosym. Tafeln aus sd. W.; auch von Würtz dargestellt). — 3. *Heptylharnstoff mit tertiärem Heptyl*, $NH_2—CO—NH.C(C_2H_5)_3$ (Z. über 150° teilweise; Nadeln aus sd. W.; fast unl. in k. W.), erhalten durch Schütteln des betr. Carbimids mit überschüss. wss. Ammoniak. Erwähnt sei, dafs die Halogenderivate der primären und sekundären Alkohole unter obigen Bedingungen nicht auf Harnstoff reagieren. (Arch. d. Pharm. **231**. 675 bis 680. 20/12. [12/6.] 93. Strafsburg. Bürgerhospital.) Wachter.

R. v. Goedike, *Verbindungen der Pikrinsäure mit den Phenolen.* Vf. hat diese Verbb. auf Veranlassung von Nencki dargestellt, indem er auf die Lsg. des Phenols in wenig 50%ig. A. eine warme gesättigte Lsg. von Pikrinsäure ebenfalls in 50%ig. A. einwirken liefs. Es ist dabei gut, etwas mehr Phenol anzuwenden, als nach dem Molekulargewichte verlangt wird. Man verdampft den A. bei 30—50°, bis die Fl. sich zu trüben anfängt, und läfst dann erkalten. Die Krystalle werden mit etwas A. auswaschen und an der Luft getrocknet. Bei 100° erfolgt bereits Zers., sogar zuweilen selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure, namentlich bei den Verbb. der flüchtigen Phenole. *Phenolpikrat*, $C_6H_5.OH.2[C_6H_2(NO_2)_3.OH]$, hellgelbe Nadeln, die bei 53° schm. — *o-Kresolpikrat*, $2[C_6H_4(CH_3).OH].3[C_6H_2(NO_2)_3OH]$. Von den drei isomeren Kresolen bildet nur das o-Kresol ein Pikrat. Dasselbe krystallisiert in orangegelben Nadeln, die bei 88° schm. — *Guajakolpikrat*, $C_6H_4.OCH_3.OH.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Obwohl das Guajakol in W. beinahe unl. ist, so kann man doch das Pikrat in wss. Lsg. darstellen, wenn man Guajakol mit W. schüttelt und eine bei 100° gesättigte Pikrinsäurelsg. zusetzt. Beim Erkalten krystallisieren orangerote Nadeln, die bei 86° schm. — *Kresolpikrat*, $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, bildet gelbe Nadeln, die bei 96° schm. — Die Trioxybenzole, Pyrogallol und Phloroglucin gaben keine Pikrate. *Dimethylpyrogallolpikrat*, $C_6H_3(OCH_3)_2OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe Nadeln, die bei 53° schm. — Auch die Substitutionsprodukte der Phenole geben Pikrate. Vf. hat dargestellt: *o-Chlorphenolpikrat*, $C_6H_4Cl.OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, in hellgelben Nadeln, die bei 81—82° schm. — *Gallacetophenonpikrat*, $2[C_6H_2(COCH_3)(OH)_3].C_6H_2(NO_2)_3OH$, prachtvolle, gelbe Nadeln, die bei 133° schm. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **2**. 423—31.) Sachsse.

R. v. Goedike, *Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen.* (Ber. Dtsch chem. Ges. **26**. 3042—46. 8/1. — S. vorst. Ref.) Sachsse.

K. Hopfgartner, *Über einige Abkömmlinge der s-Disulfobenzoësäure (1 : 3 : 5).* Durch Erhitzen des Trikaliumsalzes der Disulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid auf 100° und langsames Steigern der Temperatur auf 150° oder durch Erhitzen des Gemenges im Rohre im Amylalkoholbade entsteht neben dem in W. l. einfachsauren Kaliumsalze, $C_7H_4O_8S_2K_2 + 3H_2O$, das Trichlorid der s-Disulfobenzoësäure, welches mit 1 Mol. Krystallbenzol krystallisiert, benzolfrei bei 86,5—87° schm., wl. in kaltem Bzl., ll. in trockenem Ä., CS_2, Chlf., unl. in PAe. und W. ist. Mit warmem W. wird das Trichlorid zers., durch längeres Stehen mit k. W. oder Kochen mit feuchtem Ä. unter Ruckfluſs verwandelt es sich in ein Dichlorid, $C_7H_4O_6S_2Cl_2$, F. 183°, l. in Bzl., Ä., Chlf., A., wl. in W. In Bzl. gelöst und mit trockenem NH_3 behandelt,

verwandelt sich das Trichlorid in das Triamid, $C_7H_9O_6S_3N_3$, welches bei 230° sich zers. unter Abspaltung von NH_3, bei 290° schm., unl. ist in Bzl., wl. in k., l. in h. W. und konz. Essigsäure. Analog wird das Trianilid, F. 222°, l. in Eg., sd. A., Amylalkohol und Ä., unl. in W., PAe., Bzl., CS_2, hergestellt. Wenn das fein zerriebene Kalisalz der Disulfobenzoësäure mit dem dreifachen Gewicht KOH und so viel W. auf 160—165° erhitzt wird, dafs bei dieser Temperatur ein dünnflüssiger Brei entsteht, so wird ein Sulforest gegen Hydroxyl ausgetauscht. Durch das Bleisalz, welches mit $3^1/_2$ H_2O krystallisiert, wird die *Sulfooxybenzoësäure* gereinigt, dieselbe enthält nach wochenlangem Verweilen in vacuo neben H_2SO_4 noch $1H_2O$, ist hygroskopisch und ll. in A. und Ä. Ihr Kalisalz krystallisiert mit $3H_2O$. Beim Verschmelzen des Kalisalzes der Sulfobenzoësäure bei 250—260° entsteht *Dioxybenzoësäure*, F. 227°. (Monatshefte f. Chemie **14**. 685—98. 29/12. [12/10.*] 93. Innsbruck. Chem. Univ.-Lab.)

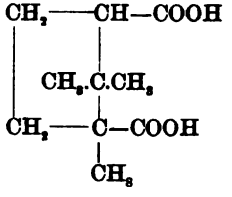
FROMM.

J. Shields, *Die Stärke der o-Sulfobenzoësäure.* Nach JESURUN (**93**. II. 862) ist die o-Sulfobenzoësäure eine stärkere Säure als die Salzsäure. Vf. giebt zwar zu, dafs die o-Sulfobenzoësure eine starke Säure sein werde, erkennt aber die Gründe nicht an, auf die JESURUN seine Behauptung stützt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3027—28. 8/1.)

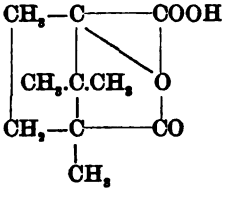
SACHSSE.

J. Bredt, *Die Konstitution des Camphers und einige seiner Derivate.* Vf. ist zu einer von seiner bisherigen etwas abweichenden Anschauung über die Konstitution des Camphers gelangt und bringt folgende Formeln für Camphersäure (I.), Camphansäure (II.) und Campher (III.) in Vorschlag, die, wie er glaubt, den Thatsachen besser entsprechen:

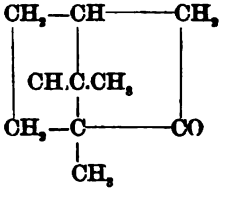
I



II



III



Aus diesen Formeln erklärt Vf. die Bildung von p-Isopropyltoluol aus Campher und von Isopropylbernsteinsäure aus Camphersäure sowie andere Rkk. des Camphers u. seiner Derivate. Die Erörterungen des Vfs. würden ohne Wiedergabe der vielen von ihm gegebenen Strukturformeln u. Gleichungen unverständlich bleiben, weshalb wir hier auf ein näheres Eingehen auf die Erörterungen des Vfs. verzichten müssen, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3047—57. 8/1. Bonn.)

SACHSSE.

P. Friedländer und **Ph. Lucht**, *Die Festigkeitsverhältnisse einiger Sulfonaphtalinderivate.* Die Festigkeit, mit welcher eine Sulfogruppe am Naphtalinkohlenstoff gebunden ist, läfst sich aus der Leichtigkeit, mit der sie durch H oder HO ersetzt wird, annähernd beurteilen. Hierfür sind mehrere Rkk. brauchbar, unter denen Vff. die Einw. von Na-Amalgam auf Sulfonaphtalinderivate in verd. wss. Lsg. in der Kälte vorziehen. Die Ausdehnung dieser Rk. auf eine gröfsere Anzahl von Sulfonaphtalinderivaten ergab nun das Resultat, dafs die Sulfogruppe mit Leichtigkeit nur dann eliminiert und durch H ersetzt wird, wenn sie sich in der α-Stellung befindet. Die β-Sulfogruppe wird zwar je nach ihrer Stellung bei sehr langer Einw. von Na-Amalgam in der Wärme bisweilen ebenfalls eliminiert, doch treten dann häufig noch Nebenreaktionen auf, gleichzeitig anwesende Amidogruppen werden durch H oder HO ersetzt. Jedenfalls scheinen die Unterschiede in der Leichtigkeit der Elimination grofs genug, um α- und β-Sulfoderivate des Naphtalins mit ausreichen-

der Schärfe von einander unterscheiden und erkennen zu lassen, und so dürfte sich die Rk. in vielen Fällen dazu eignen, die Konstitution unbekannter Sulfonaphtalinderivate aufzuklären, oder neue Isomere durch partiellen Abbau darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3028—34. 8/1.) SACHSSE.

L. Marchlewski, *Konstitution der Glucose und der Glucoside.* Vf. bespricht die Wahrscheinlichkeit, daſs die natürlichen Glucoside wie auch die von FISCHER entdeckten künstlichen Glucoside mit Hilfe einer von SKRAUP für die Glucose gegebenen Formel (vgl. die Formel II. in dem Referate **89**. II. 444) zu formulieren sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2928—30. 8/1. Manchester.) SACHSSE.

Guignes, *Notiz über die Darstellung des Strychninnitrats.* Bei der offizinellen (nach dem Franz. Codex) Methode der Darst. von Strychninnitrat erhält man häufig verschieden gefärbte Präparate. Die Färbung rührt vom Brucin und nicht, wie einige angeben, von Nitrostrychninnitrat her. Verss. und Berechnungen ergaben ferner, daſs die Vorschriften des Codex nicht mit den theoretischen Verhältnissen übereinstimmen. Ein einwandfreies Nitrat gewinnt man bei Verwendung von 5 g Strychnin, das man fein gepulvert mit 250 g destilliertem W. erhitzt, worauf man tropfenweise verdünnte Salpetersäure (1 : 5) so lange zusetzt, bis völlige Lsg. und neutrale Rk. eingetreten ist. Das Strychnin l. sich unter diesen Bedingungen sehr schnell, die klare Fl. wird eingeengt und zum Auskrystallisieren abgekühlt. Die Krystalle soll man zwischen Fliefspapier abpressen und über konz. H_2SO_4 trocknen. Aus den Mutterlaugen lassen sich von neuem Krystalle gewinnen; das Brucinnitrat befindet sich in den allerletzten Mutterlaugen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 24—26. 1/1. Marseille.) PROSK.

Felix B. Ahrens, *Sparteïn.* Zwischen dem Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$, und dem Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$ (vgl. **93**. I. 312) steht eine Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$, die Vf. nunmehr dargestellt hat. Sparteïn wirkt auf Metalloxyde (Silber-, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd) und reduziert dieselben, wobei es sich selbst zu der Base $C_{15}H_{26}N_2O$, oxydiert. Bei der Oxydation des Sparteïns mit Chlorkalk erhält man eine Base $C_{15}H_{24}N_2$, die also 2 At. H weniger als das Sparteïn enthält und als *Dehydrosparteïn* bezeichnet werden kann. Bei der Zers. des Sparteïns durch Zinkstaub und Zinkoxyd erhält man, abgesehen von gesättigten und ungesättigten KW-stoffen, *Pyridin* und *Picolin*. Aus den gefundenen Thatsachen läſst sich schlieſsen, daſs ein N-Atom zweifellos in einem hydrierten und wohl auch alkylierten Pyridinring sich befindet. Die recht erheblichen Mengen Aminbase (Diäthylmethylamin), die ebenfalls bei der vorsichtigen Destillation mit Zinkstaub entstehen, weisen aber wohl darauf hin, das zweite N-Atom in einer offenen Kette zu suchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3035—42. 8/1. Breslau.) SACHSSE.

E. Jungfleisch und **E. Léger**, *Ein neues Isomeres des Cinchonins.* Vff. nennen die neue Verb. *Cinchonin δ*. Bei der Einw. von alkoh. Kali auf das Dibromhydrat von Hydrobromcinchonin, in der Weise, wie es COMSTOCK und KÖNIGS (**87**. 1356) angegeben haben, erhält man Cinchonilin, Cinchonifin, Apocinchonin und nur etwas Cinchonin *δ*. Bei der Einw. von alkoh. Natron bleiben die Produkte dieselben, nur das Apocinchonin erscheint etwas reichlicher. Die Rolle des Alkalis bei der Rk. ist übrigens nur sekundär. Erhitzt man 10 g des Dibromhydrats mit 200 g 50%igem A., so wird mehr als die Hälfte des Dibromhydrats zers., und man erhält Cinchonilin und Apocinchonin. Das Cinchonifin erscheint, wenn überhaupt, unter diesen Umständen in so geringer Menge, daſs es nicht entdeckt werden kann. Statt des Dibromhydrats kann man auch das freie Hydrobromcinchonin anwenden. Schwach wasserhaltiger A. ($^{85}/_{100}$) bewirkt rasche Zers., unter deren Produkten Cinchonin *δ* auftritt.

Das *Cinchonin δ* bildet, sich langsam aus einer äther. Lsg. abscheidend, sehr

lange Prismen. Unl. in W., l. es sich selbst in der Kälte reichlich in A., Be Chlf. und Aceton. Ä. l. das frisch gefällte Cinchonin δ leicht, aber nur wen schon krystallisierte Base. Dieselbe schm. bei 150° und ist rechtsdrehend, [α] +125,2° bei 17° in 1%iger Lsg. in A.. In 1%iger wss. Lsg. und mit Zusatz 2HCl hat man $[\alpha]_D = +176{,}9°$ u. mit Zusatz von 4HCl + 178,2°. Das Cincho frei oder als Salz, giebt Lsgg., die sich rasch an Luft und Licht bräunen. Die sind im allgemeinen in W. ll., das Chlorhydrat, Bromhydrat und (basische) C sind dagegen in der Kälte wl. und krystallisieren leicht. (C. r. **118**. 29—32. [2 SACHS

A. Béchamp, *Caseïn.* Vf. hat ein vollständig aschefreies Caseïn darge ohne indes in unserer Quelle etwas über die Methode der Darst. mitzuteilen. diesem Caseïn hat Vf. P und S bestimmt, und zwar wurde gefunden im Mit 0,752% und S 0,043%. (C. r. **117**. 1085—88. [26/12.* 93.].) SACHS

Oechsner de Coninck, *Ptomaine.* Vf. hat das von ihm (**91**. I. 755) entde Ptomain $C_{10}H_{15}N$ mit Permanganat oxydiert und dabei dieselbe Pyridincarbons erhalten, die HUBER und LAIBLIN bei der Oxydation des Nikotins erhalten ha (C. r. **117**. 1097—98. [26/12.* 93.].) SACHS

E. Grimaux, *Estragonöl und seine Umwandlung in Anethol.* Das Anethol hält wie das Isoeugenol und Isosafrol eine Propenylgruppe $-CH=CH-CH_3$, es mufs also eine mit ihm isomere Verb. bestehen, welche die Allylgruppe $-CH_2-CH=CH_2$ enthält und um 16° niedriger sd. als das Anethol, da um diese Diffe auch Eugenol und Isoeugenol und Safrol und Isosafrol sich unterscheiden. Da Anisol nach vorhandenen Angaben bei 222°, das Estragonöl bei 206° sd., also Differenz von 16° besteht, so vermutete Vf., dafs das Estragonöl ein Allylde sein könnte, und dafs zwischen diesem und dem Anethol die durch die folge Formeln ausdrückbaren Beziehungen stattfinden würden:

Estragol: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH=CH_2\\OCH_3\end{matrix}$ Anethol: $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH-CH_3\\OCH_3\end{matrix}$.

Vf. hat das *Estragol*, den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Estragonöls, da stellt. Dasselbe sd. zwischen 210,5—212° nicht korrigiert, zwischen 215—216° k giert, d. h. 16—17° unter dem Anethol, für das Vf. K. 228—229° unkorrigiert f Das D. des Estragols ist 0,9325, der Brechungsindex $n_\delta = 1{,}523$. Die Umwandl von Estragol in Anethol erfolgt leicht, wenn man Estragol 24 Stunden lang mit al Kali auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute ist reichlich, so dafs der Verd das gefunde Anethol sei bereits in dem angewandten Präparate präformiert gewe hinwegfällt. Das erhaltene Anethol war mit dem Anethol aus Anisol identisch.

Bei der Abfassung seiner Abhandlung hat Vf. eine Arbeit von EIJKMANN ken gelernt, der aus dem Betelöl ein Phenol (Chavicol) dargestellt hat, dessen Met äther K. 226° als isomer mit dem Anethol erschien, und den EIJKMANN durch Ei von alkoh. Kali in Anethol umgewandelt hat. Aus diesem Grunde giebt EIJKMA dem Methylchavicolat dieselbe Formel, die Vf. dem Estragol gegeben hat. Da K. des Methylchavicolats (226°) wenig von dem des Anethols (228—229°) verschie ist, so könnte hier eine stereochemische Isomerie vorliegen. Das wahre Allylisom des Anethols scheint dem Vf. das Estragol zu sein, das gegen das Anethol dies Siedepunktsdifferenz hat, wie Eugenol und Safrol gegen ihre Isomeren. (C. r. 1089—92. [26/12.* 93.].) SACHSE

P. Monnet und **Ph. Barbier**, *Eine neue Quelle für das Rhodinol.* Der flüs und riechende Anteil des Rosenöls besteht fast nur aus einem besonderen A., d

Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$. Vff. haben nun gefunden, daſs dieser bisher nur für das Rosenöl eigentümlich gehaltene Stoff auch in dem äther. Öle der Pelargonien vorkommt, die in Algier und in Südfrankreich kultiviert waren. Das Rhodinol ist darin verdeckt durch andere gleichzeitig mit ihm vorkommende Stoffe. Vff. haben das Rhodinol aus Pelargoniumöl und sein Acetat $C_{10}H_7O.C_2H_3O$, sowie das Rhodinol aus Rosenöl und sein Acetat untersucht und stellen die Beobachtungen in folgende Tabelle zusammen, wozu bemerkt wird, daſs die angegebenen K. sämtlich unter einem Druck von 14 mm Hg beobachtet wurden:

	Rhodinol aus:		Rhodinolacetat aus:	
	Pelargonium	Rosen	Pelargonium	Rosen
K.	124°	124°	128—129°	130°
D_0.	0,8886	0,8896	0,9211	0,9214
Indices n_r	1,4652	1,4653	1,4535	1,4526
Indices n_b	1,4789	1,4795	1,4667	1,4661
Drehung	—2° 34′	—2° 37′	—	—

Auch die chemischen Eigenschaften beider Rhodinole sind dieselben. Das Rhodinol aus Pelargoniumöl giebt durch Oxydation Rhodinal, $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd, der sich durch ammoniakalische Silberlsg. in Rhodinolsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, verwandelt und durch stärkere Oxydationsmittel flüchtige Säuren, unter denen Valeriansäure, liefert. Aus den Rhodinolen beiderlei Herkunft erhält man ein Tetrabromid, $C_{10}H_{18}Br_4O$, u. ein flüssiges Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, aus dem sich das 4-atomige Terpen, $C_{10}H_{16}$, K. 177 bis 178°, darstellen läſst. Dasselbe giebt ein Tetrabromid, F. 123—124°. (C. r. **117**. 1092—94. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

G. Bouchardat, *Gegenwart von Camphen im Spiköle.* Das Spiköl besteht nach der Hauptmasse aus Campher, Linalol, Borneol und Isomeren. Vf. fand in demselben noch geringe Mengen eines bei 158—160° sd. KW-stoffs, der rechtsdrehend war, u. den er für ein Camphen ansieht. (C. r. **117**. 1094—96. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

Oliviero, *Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Baldrianöls.* Das Baldrianöl enthält in seinen flüchtigsten Teilen eine beträchtliche Menge eines KW-stoffes $C_{20}H_{16}$, den man für Terebenten gehalten hat. Nach dem Vf. ist das Verhältnis weniger einfach, denn das Baldrianöl enthält zwei KW-stoffe $C_{20}H_{16}$, die beide bei 157—158° sd., ein schwach linksdrehendes Camphen und Linksterebenten, dazu noch eine gewisse Menge schwach nach links drehendes Citren. (C. r. **117**. 1096—97. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

R. S. Ladell, *Über das ätherische Öl der Citrone.* Es wurde aus Citronenöl nach Entfernung der Terpene ein einheitliches Öl durch fraktionierte Dest. dargestellt, welches D. 0,962, K. 206°, $[\alpha]_D = +6{,}42°$, u. eine der Formel $C_{10}H_{18}O$ entsprechende Zus. besitzt. (Chem. News **69**. 20—21. 12/1.) BODLÄNDER.

Joseph Klein, *Über das Santonin. IV.* Bei der Destillation des Santonins, welche Vf. aus dem in der dritten Abhandlung (**93**. I. 1025) angegebenen Grunde durchführte, schmilzt dasselbe zunächst zu einer farblosen, dann bräunlichen Fl. Es entwickeln sich dann von Gasen hauptsächlich Kohlensäure und gesättigte organische Gase der Sumpfgasreihe, ferner in geringer Menge Kohlenoxyd, Wasserstoff u. wenig ungesättigte Gase. Das Destillat besteht aus einem kleinen wss. u. einem gröſseren honiggelben Teil. Der erstere stark sauer reagierende riecht nach Buttersäure, enthält Essigsäure und besteht wohl aus einem Gemenge der niederen Fettsäuren. Aus dem gelben Teil isolierte Vf. ein *Naphtol*, $(C_{12}H_{10}O)_2$ (F. 97—98°, weiſse, silberglzde.

Blättchen aus A.-W.; alkal. Lsg. mit schön blauer Fluoreszenz), welches zu d Naphtol $C_{12}H_{14}O$ (s. u.) in der Beziehung von Dinaphtol zu Naphtol zu stehen sch

Beim Erhitzen der Oxysantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$ auf 360° resultiert *Oxysan nensäureanhydrid*, $(C_{15}H_{21}O_2)_2O$ (weifses Pulver aus Chlf.-Lsg. mittels A. ausgef den), wodurch bestätigt wird, dafs der durch Reduktion des Santonins erhältlich Säure die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ und nicht die der santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$ zukom Hieraus ergiebt sich nach Vf., dafs auch CANNIZZARO und CARNELUTTI bei der R duktion des Santonins mit HJ Oxysantogenensäure erhalten haben, und dafs d santonigen Säure die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ zukommt.

Die Prodd. der Destillation der Oxysantogenensäure sind eine wss. essigsäu haltige Fl. vom Geruch nach Buttersäure und ein honiggelbes, dickes Destillat, welchem Vf. *Hydrodimethylnaphtol*, $C_{12}H_{14}O$ (F. 111—112°, Nadeln aus verd. A alkal. Lsg. mit blauer Fluoreszenz) isolierte. Die Zers. findet entgegen den Angab CANNIZZARO's nicht glatt statt.

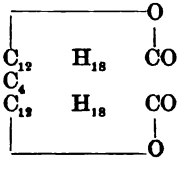
Bei der Destillation des Santogendilaktons zeigten sich als Zersetzungsprodukt Kohlensäure u. der KW-stoff $(C_{14}H_{18})_2$ (F. 93°, Nadeln, aus Ä. mittels A.), u. zw glatt nach der Gleichung:

$$(C_{15}H_{18}O_3)_2 = 2\,CO_2 + (C_{14}H_{18})_2.$$

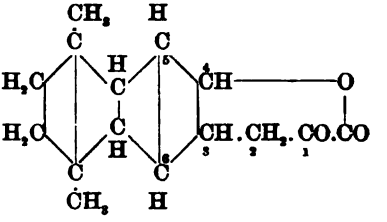
Dafs hier kein Naphtol, sondern ein KW-stoff auftritt, und bei der Dest. d Santonins und der Oxysantogenensäure das Umgekehrte entsteht, zeigt, dafs in d beiden Naphtolen die Hydroxylgruppe an demjenigen Kohlenstoffatom sich befind an welchem in den Ausgangssubstanzen die Seitenkette gestanden hat.

Es läfst sich nun die früher (**93.** I. 39) für das α-Santogendilakton aufgestel Formel zu der Formel (I.) erweitern. Zwei von den vier Kohlenstoffatomen e sprechen den Ketonkohlenstoffatomen der beiden das α-Santogendilakton bildend Santoninmoleküle. Beide C-Atome sind unter einander verbunden, und je eins d beiden anderen C-Atome ist je einem der beiden Ketonkohlenstoffatome benachbar Da nun keines der vier C-Atome aber ein Ringkohlenstoffatom sein kann, so ergi sich der Schlufs, dafs die Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette steht.

I.



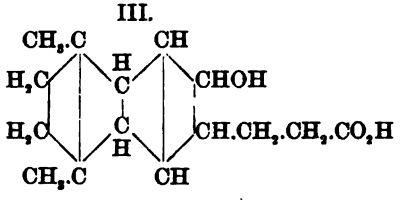
II.



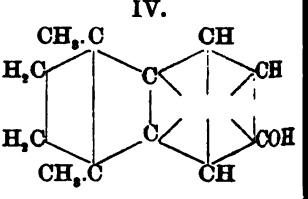
Santonin erhält die Formel II., für welche die Stellung der Methylgruppen un der beiden Parabindungen, ferner die Art des Anschlusses des Laktonringes an de Kern noch näher zu ermitteln sind.

Für die Oxysantogenensäure (III) und das (Hydrodimethyl-)Naphtol (IV) $C_{12}H_{14}O$, ergeben sich die Formeln:

III.



IV.



Eine Erklärung der Ursache der Verschiedenheit der vom Vf. u. den italienischen Forschern gegebenen Santoninformeln liegt nach Vf. darin, daſs von jenen kein einziges Argument für die Stellung der Ketongruppe des Santonins im Kern gebracht wurde. (Arch. d. Pharm. **231**. 695—704. 20/12. [6/11.] 93. Waldhof bei Mannheim.)
WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Gaertner, *Ein neuer gasbildender Bacillus.* In zwei mit Staphylokokken- und Diplokokkenkulturen infizierten Meerschweinchen wurde ein für Tiere pathogenes Kurzstäbchen — und nicht die genannten Kokken — aufgefunden, welches auf Gelatine langsam wuchs und dieselbe nicht verflüssigte. Die Bacillen haben eine schwache Beweglichkeit, eine lange polare Geiſsel und sind fakultativ anaërob. In Traubenzucker enthaltenden Nährmedien findet eine lebhafte Gasentw. statt. Eine 3%ige Traubenzuckerbouillon giebt ein gröſseres Gasgemenge (156—199 ccm aus 200 ccm Lsg.) als eine 1%ige (144 u. 166 ccm); die Gase bestanden aus ca. 50% H, 40% CO_2 und einem unbestimmbaren Rest von ca. 10%. Eine bei Beginn der Gärung saure Reaktion der Traubenzuckerbouillon hemmt die Gasentwickelung und liefert eine geringere Gasmenge. Das Gas ist auch geringer bei Verwendung einer Peptonbouillon. Die Energie der Gasentwickelung ist bei saurer Rk. der Nährflüssigkeit anfangs ziemlich herabgesetzt, während dieselbe gegen Schluſs der Gärung zunimmt. Das Umgekehrte ist der Fall bei neutraler Rk. der Zuckerlsg. Die Erscheinung liegt darin, daſs der Säuregrad der bei Beginn der Gärung schon sauren Fl. am Schlusse des Prozesses nicht die Höhe erreicht, wie die vor der Gärung neutrale Nährlsg., deshalb ist auch die Energie der Bacillen als Gärungserreger bei einem schlieſslichen Säuregehalte von 0,25—0,35% eine gröſsere, als bei einem von 0,4—0,75%igen. Auch bezüglich der Virulenz kann man die Bemerkung machen, daſs je saurer die Nährflüssigkeit ist, desto geringer die Energie und Wirkung derselben. Bei vorher neutraler Rk. der Nährflüssigkeit nimmt die CO_2- und H-Produktion gegen Schluſs der Gärung zu, bei saurer Rk. die H-Entwickelung ab, wogegen die CO_2-Entw. sich ebenso verhält, wie bei der anfangs neutralen Nährflüssigkeit.

Die Rk. von Bouillonkulturen ist eine alkal., sobald aber der Bacillus Gärungen hervorruft, wird die Rk. sauer; der Aciditätsgrad der Traubenzuckerbouillon stieg bis zu 0,75% auf Buttersäure berechnet. Die mit dem Bacillus infizierten Tiere produzieren einen zuckerhaltigen Harn. Sterilisierte Bouillonkulturen, auf denen der Bacillus gezüchtet war, sind giftiger, als die sauren, in Gärung befindlichen filtrierten Kulturen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 1—10. Hyg. Inst. Heidelberg.) PROSK.

M. W. Beijerinck, *Über den Nachweis von Protozoen und Spirillen im Trinkwasser.* Man überschichtet Nährgelatine oder Nähragar mit der zu untersuchenden Wasserprobe; auf der Oberfläche bildet sich dann eine Haut, wenn man die Probe 36—38 Stunden stehen läſst. Ist durch diese Hautbildung (Monaden u. Bakterien) der Zutritt des Sauerstoffes nach der Tiefe zu erschwert, so fangen die Spirillen an, sich zu vermehren. Verwendet man Würzegelatine, so stellen sich die Vermehrungsbedingungen für bestimmte Arten von Spirillen, z. B. Oikomonasarten, von Cladothrix u. Crenothrix sehr günstig. Vf. nennt das Verf. die Methode des Bakterienniveaus. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 10—15. 3/1. [2/12. 93.] Delft.) PROSKAUER.

Arens, *Eine neue Methode der Plattenkulturen der Anaëroben.* Hierzu dient ein gewöhnlicher Exsikkator mit aufgeschliffenem Deckel, der mit nicht zu feinkörnigem Quarzsande, gemischt mit trockener Pyrogallussäure, gefüllt ist. Das Gieſsen der Platten geschieht in der gewöhnlichen Weise, jedoch gieſst man nach Ausbreitung der mit der Kultur geimpften Nährböden noch zwei Gläschen mit verflüssigtem

Nährboden nach, um eine dicke Schicht zu erzielen. Nachdem man mit nicht geringen Mengen 10%iger Kalilauge den Quarzsand übergossen hat, werden Schalen in den Exsikkator gebracht und dieser geschlossen. (Centr.-Bl. f. Bakter. Parasitenk. **15**. 15—17. 3/1. [6/12. 93.] Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Kerez, *Über den Einfluſs des Tabaks auf den Tuberkelbacillus.* Die statistischen Erhebungen haben dargethan, daſs die Cigarrenarbeiter häufig an Tuberkulose der Lungen erkranken. Daſs Tuberkelbacillen leicht von den Arbeitern auf den Tabak u. die Cigarren übergehen können, läſst sich aus der üblichen Darstellungsweise der Cigarren folgern. Verss. über die Haltbarkeit des Tuberkelbacillus in u. auf Cigarren haben ergeben, daſs nur, wenn die mit tuberkulösem Sputum infizierten Cigarren 10 Tage gelagert hatten, deren Waschwasser Tuberkulose bei Meerschweinchen zu erzeugen im stande war; bei längerer Lagerung infizierter Cigarren verloren die Bakterien ihre virulenten Eigenschaften. Dagegen vermochte die bloſse Eintrocknung des tuberkulösen Sputums auf Papier unter ähnlichen Verhältnissen die Virulenz derselben erst in der vierten Woche zu zerstören. Nach diesen Unterss. liegt für die Konsumenten die Gefahr, durch Cigarren als Zwischenträger mit Tuberkulose bedroht zu werden, nicht vor. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 37—42. 3/1. [9/12. 93.] Hyg. Inst. Zürich.) PROSKAUER.

M. Lunkewicz, *Beitrag zur bakteriologischen Technik.* I. *Viereckige Doppelkulturschalen.* Statt der runden kleinen Doppelschalen, deren Boden nie ganz eben und in denen das Zählen mitunter schwierig ist, verwendet Vf. viereckige Doppelschalen mit glattem, horizontalem Boden. Die Ränder der Schalen sind mit einer der Zus. nach nicht angegebenem Kitte auf einer Glasplatte befestigt. Der Kitt ist feuerfest und hält das Sterilisieren im Trockenschranke aus. Diese Schalen besitzen alle Vorteile der früher gebräuchlichen Glasplatten u. sind frei von deren Nachteilen. Es lassen sich sogar die Kolonien bei geschlossener Schale zählen und beobachten.

II. *Ein kühlbarer Objekttisch.* Derselbe hat den Zweck, das Verflüssigen der Gelatineplattenkulturen zur Sommerszeit zu verhüten; er besteht aus einer dickwandigen Glasschachtel mit abgeschliffenen Oberflächen, durch welche ein kontinuierlicher Strom stark abgekühlten Wassers geleitet wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 42—44. 3/1. [7/12. 93.] Tiflis. Militair. med. Lab.) PROSKAUER.

V. de Giaxa und **P. Lenti**, *Untersuchungen über die Virulenz, den Gehalt an Stickstoff und über das immunisierende Vermögen des Cholerabacillus nach seiner Herkunft.* Die Virulenz des Cholerabacillus kann variieren und hängt ab von der Beschaffenheit des künstlichen Nährmediums. Auch die Quantität des N-Gehaltes ist eine verschiedene nicht allein für die Bacillen verschiedener Abstammung, sondern derselben Provenienz. Es existiert also keine Beziehung zwischen dem N-Gehalt und der Virulenz. Die Aufzehrung des N-Gehaltes der Nährböden hält gleichen Schritt mit derjenigen der übrigen Nährstoffe. Der Austausch der Bacillen bezüglich ihres Stoffwechsels, wie er sich durch die Verminderung ihrer Trockensubstanz kund giebt, bietet keine merklichen Verschiedenheiten unter den einzelnen gleichalterigen Kulturen und ist nur beim Alter derselben gleichmäſsig vermehrt. Kulturen jeder Provenienz besaſsen das gleiche Vermögen, immunisierend zu wirken. (Ann. de Micrograph. 1893. Sept. Sep. v. Vf. Hyg. Inst. Neapel.) PROSKAUER.

Kutscher, *Ein Beitrag zur Kenntnis der den Choleravibrionen ähnlichen Wasserbakterien.* Unter den Kommabacillen, welche in den Dejektionen von Menschen u. im W. gefunden wurden, befanden sich u. a. solche, welche auf den Gelatineplatten als Kolonien entwickelt im Dunkeln leuchteten. Diese Vibrionen zeichneten sich noch aufserdem durch schnelleres u. atypisches Wachstum in der Gelatine aus. Von elf solchen Kulturen stammten sieben aus Wasser, vier aus Dejektionen. Die Phosphoreszenz scheint eine

Eigenschaft zu sein, die den Kommabacillen nicht so leicht genommen werden kann. Im Institut für Infektionskrankheiten in Berlin sind 75 Kulturen auf ihre Fähigkeit, zu leuchten, untersucht worden. Von diesen waren 37 aus W. gewonnen worden, u. zwar 20 aus der Elbe, deren Nebenflüssen u. den an diese Stromläufe angeschlossenen Wasserleitungen. Alle diese Kulturen leuchteten nicht. Aus der Oder isolierte u. als echte Cholera diagnostizierte Vibrionenarten zeigten ebenfalls keine Phosphoreszenz; dasselbe gilt von Cholerabacillen, die in verschiedenen Brunnenwässern vorhanden waren. Den Cholerabacillen kommt also keine Phosphoreszenz zu; das Ausdehnungsgebiet der leuchtenden Vibrionen erstrekt sich ferner nur auf das Stromgebiet der Elbe und Saale. Aus diesen Ergebnissen folgert Vf., dafs die leuchtenden Vibrionen aus dem Seewasser stammen und durch den Schiffsverkehr in die Saale und Elbe verschleppt beim hohen Chlorgehalt des Wassers dieser Flüsse sich erhalten konnten.

In den gewöhnlichen Nährmedien tritt das Phänomen des Phosphoreszierens am schönsten auf; ein Zusatz von Natr. phosphoric. wirkte eher schädigend als fördernd auf die Phosphoreszenz. Am stärksten tritt letztere bei ca. 22° C. auf. Durch die Einw. des Lichtes ist weder eine Ab-, noch Zunahme der Phosphoreszenz zu erzielen. Der Vibrio vermag den menschlichen Darm und den Tierkörper zu passieren, ohne die Eigenschaft des Leuchtens zu verlieren. Abschluſs von Luft bei der Züchtung läſst das Phänomen der Phosphoreszenz nicht aufkommen, wirkt aber auch hemmend auf das Wachstum der leuchtenden Vibrionen. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 49. Sep.-Abdr. v. Vf. Hyg. Inst. Gieſsen.) PROSKAUER.

G. Sobernheim, *Zur intraperitonealen Cholerainfektion der Meerschweinchen.* In Übereinstimmung mit KLEIN hat Vf. gefunden, dafs bei intraperitonealer Injektion von Kulturen des Proteus vulgaris, Prodigiosus, Typhus, Coli commune, Finkler und Heubacillus die nämlichen Krankheitserscheinungen bei Meerschweinchen (Temperaturabfall) mit folgendem Tode auftraten, wie bei Injektion von Cholerakulturen. Ebenso war es unmöglich, aus dem Sektionsbefunde etwa eine verschiedenartige Wirkung der einzelnen Bakterien zu diagnostizieren. Es gelang ferner noch, durch Vorbehandlung mit lebenden oder abgetöteten Kulturen beliebiger Bakterienarten Meerschweinchen gegen die intraperitoneale Cholerainfektion zu schützen. Hierdurch falle die Annahme, dafs die nach intraperitonealer Injektion der Kommabacillen an Meerschweinchen beobachteten Krankheitserscheinungen auf eine ganz spezifische Wirkung zurückzuführen sind. (Hyg. Rundsch. **2**. 997—1000. Hyg. Inst. Marburg.)

Emil Chr. Hansen, *Botanische Untersuchungen über Essigsäurebakterien.* Vf. hatte früher (1879) entgegen den Ansichten von KÜTZING, PASTEUR u. a. dargethan, dafs wenigstens zwei Arten unter dem Namen Mycoderma aceti inbegriffen, und dafs diese beiden durch einen sehr grofsen Formenreichtum ausgezeichnet sind. Zu dieser Gruppierung führte das Verhalten der auf sterilisiertem Bier oder sterilisierter Würze durch Impfung gebildeten Häute Jod oder Jodjodkalium gegenüber; sie gaben nämlich eine gelbe oder eine blaue Rk. Die die erste Färbung gebende Art wurde als Mycoderma aceti, die die Blaureaktion gebende Art als Mycoderma Pasteurian. bezeichnet. Weitere Unterss. haben nun dargethan, dafs sich eine gröfsere Anzahl von Arten findet, welche die Jodreaktionen liefern. Eine neue vom Vf. gefundene Art, die durch Jod blau wird, bezeichnet er als *Bakterium Kützingianum*; von dieser Art ist es der die Zellen umhüllende und die Glieder der Ketten zusammenhaltende Schleim, der mit Jod die blaue Färbung giebt.

Nach Gestalt unterscheidet man bei den Essigsäurebakterien „lange Fäden", aufgeschwollene „Formen" u. „Ketten". Als Nährsubstrate für seine Unterss. fand Vf. das sterile Doppelbier u. einen mittels des letzteren bereiteten Agar geeignet. Das Temperaturminimum für das Bact. aceti ist 4—5° C., für Bact. Pastor. 5—6° C., das Temperaturoptimum für beide liegt bei 34° C. und das Maximum bei 42—43° C.

Bei 34° C. erhält man schon binnen 20 Stdn. eine kräftige Hautbildung, in welch nur ausnahmsweise andere Formen, als die in Ketten gereihten Kurzstäbchen v handen sind. Die Kettenform ist überhaupt die typische unter den Umständen, die Hautbildung energisch vor sich geht. Bei 40—40,5° findet noch eine ziem kräftige Entwicklung statt; während derselben werden aber die neugebildeten Zel immer länger. Bei Bact. aceti trennen die Glieder sich frühzeitig, bei Bact. Past bleiben sie länger in Verb. mit einander. Eine Kultur aus langen Fäden bei 3 gehalten, formt sich aus den Fäden wieder zu Ketten um. Die formbildenden F toren im vorliegenden Falle sind die Temperaturen von 34—40,5° C. Von der Fade form ausgehend, kann man wieder zu den Kurzstäbchen zurückgelangen; die A schwellung der Fäden bildet ein regelmäfsiges Zwischenglied dieses Entwicklungscykl Nach NÄGELI sind die aufgeschwollenen Formen als abnorme Bildungen anzuseh während sie nach des Vfs. Unterss. gerade infolge des kräftigen Wachstumes s entwickeln und die regelmäfsigen Vorläufer des Teilungsprozesses der Fäden sind.

Diese für Bact. Pastor. und aceti gefundene Gesetzmäfsigkeit scheint nicht n für die Essigsäurebakterien, sondern zugleich für andere verschiedenen Gruppen a gehörende Bakterienarten Giltigkeit zu haben. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. [Genera vers.-Hft.] 69—73. [12/9. 93.] 3/1.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Gustav Holle, *Über einige neue Kautschukpflanzen.* Die Gewinnung des Kau schuks erfolgt nach verschiedenen Methoden, z. B. in Brasilien durch Gerinnenlass des Milchsaftes und Trocknen des abgeschiedenen Rahms auf Blechen über gelinde Kohlenfeuer oder durch Ausscheidung der Kautschukteilchen im Milchsaft mitt Kochsalz, Alaun etc., und Trocknen an der Sonne. Von der verschiedenen Art d Gewinnung hängt hauptsächlich auch die Qualität der einzelnen Kautschuksorten a

Während im Jahre 1830 in England nur 454 Zentner Kautschuk importi wurden, kommen jetzt rund 400 000 Zentner im Werte von ca. 145 Millionen Ma in den Handel.

Der Kautschuk wird aus milchsaftführenden Pflanzen der tropischen Zone, un zwar der Familien der Apocyneen, Atrocarpeen u. Euphorbiaceen gewonnen. Haup sächlich aus Siphonia elastica Pers., Ficus elastica Roxb., Landolfiaarten, Willug beiaarten.

Sehr wichtig erscheinen nun neue Stammpflanzen aus der Familie der Sapot ceen, nämlich Mimusops globosa Gärtn. und Mimusops balata Gärtn. aus dem Flu gebiet des Demarara, welche den in den letzten Jahren in gröfserer Menge v Paramaribo (Niederländisch-Guiana) nach England eingeführten Balata-Kautsch liefern.

Die Gewinnung von Kautschuk wird sich voraussichtlich mehr oder weniger s sämtliche Arten (ca. 400) dieser Familie erstrecken, da sie alle Kautschukmilchs enthalten. Die Vertreter der Familie der Sapotaceen sind über die ganze südlich Hemisphäre verbreitet, so z. B. in Afrika vom Kap der guten Hoffnung bis nac Abessynien und dem Nigergebiet, was für uns Deutsche besonders interessant ist. Dieselben erscheinen als wichtige Kulturpflanzen für unsere Kolonien, und könnte s Deutschland, als einer der Hauptproduzenten in der Kautschukindustrie, seine jet für den Rohstoff an andere Nationen hinausgebenden Millionen dem eigenen Land zuwenden.

Nach den Unterss. des Vfs. können alle sterilen Materialien nur dann als Sa potaceen anerkannt werden, wenn sie neben einzelligen, zweiarmigen Haaren m Milchsaftschläuchen und eigentümlichen, in den Zellen des Blattfleisches vorkommen

den, tropfenförmigen Kautschukkörpern versehen sind, was schon an einem einzigen Querschnittpräparat aus einem Blatte zu ersehen ist. Nach K. WILHELM sind die Milchsaftbehälter vollständig geschlossene Behälter, kommen in der Axe, in der primären und sekundären Rinde und im Marke vor. Im Blatte begleiten sie meist die Gefäfsbündel. Zuweilen zeigen dieselben nach Vf. Gefäfsnatur, und sind die Querwände zuweilen mit einfachen, kreisrunden Perforationen versehen.

Der Inhalt der Schläuche hat den Charakter einer Emulsion, welche bei frischem Materiale einer weifsen, dicken Milch ähnlich ist, die durch kleine in der Sekretflüssigkeit suspendierte Kautschukteilchen, den Butterkügelchen in der Kuhmilch ähnlich, gebildet wird. Bei Material mit eingetrocknetem Sekret zeigte es sich ferner, dafs die meisten Milchsaftschläuche neben gummiharzigem Inhalt auch einen feinkörnigen Sand von Calciumoxalat enthalten. Die Kautschukkörper erscheinen als das Endprodukt der den Sapotaceen eigentümlichen Assimilationsenergie, und kann angenommen werden, dafs der Transport derselben ein indirekter ist, indem sie zunächst in den Adern- und Venenkreislauf eintreten und dann erst als Milchsaft in die den Gefäfsbündeln sich anlehnenden Schläuche abgesondert werden.

In biologischer Hinsicht scheint der Milchsaft der Sapotaceen als Reservematerial seine Wirte geeignet zu machen, in den oft lange Zeit wasserarmen Tropen erfolgreich den Kampf ums Dasein zu führen. Unterstützt werden hierin viele Arten durch lederartige Blätter mit glänzender Oberfläche und dicht behaarter Unterseite, wodurch die Wasserverdunstung möglichst verhindert wird, ferner durch ein grofszelliges, oft mehrschichtiges u. derbwandiges Hypoderm, welches als Wasserreservoir dient. (Arch. d. Pharm. **231**. 667—74. 20/12. [2/6.] 93. München.) WACHTER.

Friedrich Reinitzer, *Ermüdungsstoffe der Pflanze.* Hierunter versteht Vf. Stoffe, die im normalen Stoffwechsel von der Pflanze erzeugt werden, deren Anhäufung aber zu einer Hemmung der Lebensthätigkeit führt; das bekannteste Beispiel hierfür ist der Einfluls des von der Hefe erzeugten Alkohols auf deren Gärthätigkeit. Vf. führt noch eine ganze Reihe von Beispielen an, die sich in ähnlicher Weise auffassen lassen, und bespricht die Verwendung der Pflanze für solche Ermüdungsstoffe, z. B. als Schutzmittel. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 531—37. 19/12. 93.) SACHSSE.

P. Petit, *Einfluls des Eisens auf die Vegetation der Gerste.* Vf. glaubt gefunden zu haben, dafs das Eisen in der Gerste in organischer nucleïnartiger Verb. enthalten ist. Er hat nun 1800 g Sand mit reiner kochender Salzsäure behandelt, bis das Filtrat nicht mehr auf Rhodan reagierte, worauf er den Sand für eisenfrei ansah, dann wurde der Sand mit Gerstennucleïn und den bekannten Nährsalzen versehen. Drei andere Portionen ebenso behandelten Sandes erhielten: die eine Portion etwas Ferrosulfat, die zweite etwas Ferrisulfat, die dritte blieb ohne Eisenzusatz. Jeder dieser Sandtöpfe erhielt nun 20 Gerstenkörner, deren Aufgehen u. Wachstum verfolgt wurde. Aus dem Resultate schliefst Vf., dafs das Ferrosulfat ebensogut, wie das Eisen in organischer Bindung absorbiert worden ist u. ein intensives Wachstum bewirkt hat. Dagegen hatte das Ferrisulfat wie ein wahres Gift gewirkt, und man kann daher einige Zweifel hegen, ob die allgemeine Meinung von der Schädlichkeit der Ferrosalze richtig ist. (C. r. **117**. 1105—7. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

K. A. H. Mörner, *Reduzierende Substanz aus dem Globulin des Blutserums.* Vf. verwandte hauptsächlich Globulin aus dem Pferdeblutserum, und zwar wurde das Globulin entweder durch Zusatz von Essigsäure und Verdünnung des klaren Serums mit W. gefällt oder durch Sättigung mit Magnesiasulfat abgeschieden. Wird das Globulin mit etwa 3—5%ig. HCl auf dem Wasserbade erwärmt, bis deutliche oder ziemlich starke Braunfärbung eingetreten ist, dann mit Natronlauge neutralisiert und das Filtrat reichlich mit Natronlauge, Seignettesalz und Kupfervitriol versetzt, so gelingt es gewöhnlich schon in dieser Weise, eine Reduktion beim Erwärmen zu

erhalten. Bisweilen ist jedoch die aufgelöste Eiweifsmenge so grofs, dafs die Ausscheidung des Kupferoxyduls dadurch verhindert wird, und man mufs dann erst das Eiweifs durch Kochen mit Ferriacetat entfernen. In derselben Weise verhält sich das mit A. und Ä. erschöpfte Globulin des Pferdeblutserums und ebenso das durch Kochen der Lsg. koagulierte Globulin. Auch das Globulin aus dem Harne eines Nephritikers und aus dem Blutserum des Menschen geben reduzierende Substanz beim Erwärmen mit HCl, ebenso das Globulin aus einer Ascitesflüssigkeit.

Die Unters. über diese reduzierende Substanz wird Vf. fortsetzen. Bisher wurde folgendes darüber ermittelt. Durch Erhitzen des Globulins mit Wasser wurde eine gummiähnliche, nicht reduzierende Substanz erhalten, die N-haltig war, obgleich die Biuretprobe und die Eiweifsprobe nach MILLON negativ ausfielen. Wurde diese gummiähnliche Substanz mit 3—5%ig. HCl erwärmt, so trat Reduktion der alkal. Cu-Lsg. ein. Alkal. Wismutlsg. wurde nur schwach oder gar nicht reduziert, die Lsg. war optisch inaktiv. Mit Phenylhydrazin liefs sich ein bei 170—172° schm. Osazon gewinnen. — Andere Eiweifskörper, die Vf. prüfte, das Myosin aus Rindfleisch, das Vitellin des Hühnereies, die Globuline der Linse des Kaninchenauges, das Serumalbumin (aus Pferdeblutserum), das Ovalbumin des Hühnereies, geben mit HCl keine reduzierende Substanz. Ebenso negativ verhielt sich das aus Salzplasma des Pferdeblutes dargestellte Fibrinogen. In dem durch Schlagen des Pferdeblutes erhaltenen, mit W. ausgewaschenen Fibrin konnte Vf. eine Substanz nachweisen, die beim Erwärmen mit HCl einen reduzierenden Körper abspaltete, der wohl von den im Fibrin eingeschlossenen Blutkörperchen herrührte. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 581—83. 30/12. 93. Stockholm.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Die Abspaltung reduzierender Substanz aus den Eiweifskörpern der Leber*. Vf. ist geneigt, die Beobachtung von RÖHMANN, dafs in der Leber aufser dem Glykogen noch ein anderer Körper vorhanden sei, der nach dem Erhitzen mit HCl alkal. Quecksilberlsg. reduziert (siehe Seite 321), auf die Substanz zu beziehen, die er selbst, unbekannt mit bereits vorliegenden Angaben von NEUMEISTER, im Albumen des Eies gefunden hat (**93**. II. 532), und die dann MÖRNER als Mucoidsubstanz erkannt hat (vergleiche Seite 57). (Centr.-Bl. f. medizin. Wiss. 1893. 865 bis 866. 30/12.) SACHSSE.

Ad. Chatin und **A. Müntz**, *Die Ursachen des Grünwerdens der Austern*. Vff. zeigen zunächst, dafs das Eisen im Körper der Auster sehr ungleichmäfsig verteilt ist, die Kiemen enthalten mindestens zweimal mehr Eisen, auf das gleiche Gewicht Trockensubstanz bezogen, als der übrige Körper, und zwar steht das Eisen mit der Färbung in der Beziehung, dafs seine Menge mit der gröfseren Intensität der Färbung steigt. Die folgende Tabelle giebt den prozentischen Eisengehalt der Kiemen von Austern verschiedener Herkunft und Färbung:

Marennes, sehr grün	0,0702	Caucale, bräunlich grün . . .	0,0804
Arcachon, schwach grün . . .	0,0625	Sables-d'Olonne, braungrün . .	0,0833
Caucale, sehr weifs	0,0379		

Wie man daraus sieht, sind auch die braunen Austern eisenreicher, und dieser Umstand spricht ebenfalls gegen die manchmal ausgesprochene Meinung, die das Eisen und die grüne Farbe mit Chlorophyll in Zusammenhang bringen wollte. Vff. machen dann Angaben über die Zus. des Schlammes in den Austernparks u. werden ihre Unters. fortsetzen. (C. r. **118**. 17—23. [2/1.*].) SACHSSE.

E. O. Schoumow-Simanowsky, *Magensaft und Pepsin des Hundes*. Der Magensaft wurde nach einer Methode gewonnen, die Vf. die „eingebildete Mahlzeit" nennt. D. h. man brachte bei den Hunden eine Magenfistel an, die mit einer Röhre versehen war, und später, nachdem die Wundränder sich der Röhre gut angeschlossen

hatten, wurde der Ösophagus durchschnitten. In diesem Zustande konnten sich die Tiere natürlich nicht selbst ernähren, sondern mufsten künstlich durch direkte Einführung von fester Nahrung durch die Fistel oder von flüssiger Nahrung durch die untere Öffnung des Ösophagus mittels einer Sonde ernährt werden. Die Ernährung war übrigens reichlich, und die Tiere befanden sich wohl. Zur Aufsammlung des Magensaftes wurde nun den Tieren, nachdem der Magen von der letzten Mahlzeit her vollständig entleert war, fein zerschnittenes Fleisch vorgelegt, das gierig verschlungen, unmittelbar darauf aus der Öffnung das Ösophagus wieder herausfiel. Die Mahlzeit war also nur eingebildet, woraus sich der oben gewählte Ausdruck ergiebt. Die Sekretion des Magensaftes erfolgte 6—7 Minuten später, vermehrte sich nach u. nach und stieg bis auf 25 ccm in 5 Minuten. Man konnte den Vers. mehrere Stdn. fortsetzen und pro Stunde 150—300 ccm vollständig reinen Magensaft gewinnen. Der Saft trübte sich bei niederer Temperatur und setzte am Boden des Gefäfses eine vollkommen homogen aussehende körnige Masse ab. Die Fl. war sonst vollständig klar, sauer, D. 1,003—1,0059. Der Saft mit höherem D. setzte in der Kälte mehr von dem erwähnten Nd. ab, dessen Menge übrigens jedenfalls nur gering war. Der Saft dreht die Polarisationsebene des Lichtes um 0,7—0,73° nach links, er giebt keine Biuretreaktion, verwandelt Rohrzucker in Traubenzucker, hat keine Einw. auf Stärke, giebt keine Violettfärbung mit Brom und enthält weder Leucin, noch Tyrosin, manchmal aber fette Säuren.

Bei starker Abkühlung trübt sich der Saft, wie schon oben bemerkt, und nach der dabei stattfindenden Verteilung des Chlors in der Fl. mufs man schliefsen, dafs der Nd. eine grofse Menge HCl mit niederreifst. Beim Eindampfen im Vakuum entwickelt sich viel HCl. Mit absolutem A. erhält man einen reichlichen Nd. von Albumin aus dem Safte, ebenso durch Kochen des Saftes, die Menge des Nd. durch A. ist häufig viel beträchtlicher als die des Nd. durch Kochen. Vf. giebt ferner zahlreiche Analysen des Saftes, sowie einzelner daraus abgeschiedener Körper. (Arch. Sc. biolog. St. Pètersb. **2**. 463—93.) SACHSSE.

F. Egger, *Veränderungen des Blutes im Hochgebirge.* Angeregt durch die Unterss. VIAULT's (**91**. I. 185. 512), der in den Cordilleren die Zahl der roten Blutkörperchen weit über die Norm vermehrt fand, stellte Vf. in dem 1800 m hoch gelegenen Arosa Unterss. in derselben Richtung an. Er fand die roten Blutkörperchen bei 27 Personen (21 Männer, 6 Frauen), von denen 2 neurastenisch, 2 chlorotisch, 14 leicht tuberkulös und 9 gesund waren, innerhalb durchschnittlich 14,5 Tagen im Mittel um 890 000 vermehrt (von 5,4 Millionen auf 6,29 Millionen), bei Gesunden um 702 000, bei Tuberkulösen um 982 000. Ebenso fand er bei Kaninchen eine Vermehrung, und zwar von 6,19 auf 7,77 Millionen. Das Verhalten deutet auf eine Neubildung von Körperchen, über deren Veranlassung Vf. einige Betrachtungen anstellt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 595—96. 30/12. 93.) SACHSSE.

V. Hofmeister, *Nahrungsmittelfermente.* ELLENBERGER hat die Vermutung ausgesprochen, dafs bei der Magenverdauung der Haussäugetiere nicht allein das amylolytische Ferment des Speichels wirksam sei, sondern dafs sich auch die in den Nahrungsmitteln enthaltenen Fermente an den amylolytischen Vorgängen beteiligen, so dafs man auf diese Weise die rätselhaft hohe Amylolyse im Magen der genannten Tiere erklären könne. Diese Vermutung ELLENBERGER's wurde bereits am Hafer bestätigt, da es aber von grofser praktischer Wichtigkeit ist, den Fermentgehalt der Nahrungsmittel kennen zu lernen, so wünschte ELLENBERGER die Unters. einer gröfseren Anzahl von Nahrungsmitteln in dieser Beziehung, die vom Vf. daraufhin angestellt und, so weit sie das amylolytische Ferment betreffen, jetzt abgeschlossen worden sind. Es handelte sich bei diesen Verss. besonders um die Feststellung, ob die in den Nahrungsmitteln enthaltenen Fermente bei der im Magen herrschenden

Temperatur zur Wirkung gelangen, und ob sie mithin die Verdauung unterstü
können. Die Thatsache, daſs in gewissen Nahrungsmitteln ein zuckerbildendes Ferm
vorhanden ist, war schon früher bekannt. Man nahm aber an, daſs dieses erst b
höheren Temperaturen (60—70°) wirke, und dachte nicht daran, daſs dasselbe bei d
Magen- und Darmverdauung eine Rolle spielen könne.

Nach den Unterss. des Vfs. befindet sich in sämtlichen darauf geprüften Nahrung
mitteln ein amylolytisches Ferment, wenn auch von verschieden kräftiger Wirku
Dasselbe entfaltet seine Wirksamkeit bei Temperaturen, welche der Temperatur i
Magen des lebenden Tieres entsprechen, bei Fütterung dieser Nahrungsmittel im roh
Zustande kann somit ein Teil der Amylolyse im Magen auf Rechnung des in d
Nahrungsmitteln enthaltenen diastatischen Ferments gesetzt werden. Man kann unte
scheiden Nahrungsmittel mit kräftig wirkendem amylolytischem Fermente und solch
mit schwach wirkendem. Zu den letzten gehören Kartoffeln und Reis. Zu de
fermentreicheren Nahrungsmitteln gehören Hafer, Weizen, Roggen und Mais, zu de
etwas fermentärmeren Gerste und Erbsen. Nur bei zwei Getreidearten findet ma
das Optimum der Wirkung bei hoher Temperatur, nämlich beim Weizen und Rogge
Bei sämtlichen übrigen untersuchten Nahrungsmitteln läſst sich eine Zunahme de
diastatischen Kraft bei einer höheren als der Bluttemperatur nicht konstatieren. D
Optimum der diastatischen Wirkung derselben liegt bei 39—40°. (Arch. Tierheil
20. 23—34. 22/12. 93. Dresden. Physiol. Lab. der tierärztl. Hochsch.) SACHSSE.

N. M. Becker, *Physiologie und Pharmakologie der Bauchspeicheldrüse.* V
untersucht 1. den Einfluſs alkal. wss. Lsg. auf die Aktivität der Bauchspeicheldrü
indem er den Einfluſs von destilliertem W. mit dem von Alkali, in derselben Men
W. gelöst, bei derselben Temperatur vergleicht 2. die Rk. der Bauchspeicheldrü
auf ihr natürliches Stimulans, d. h. bei der Einführung von Nahrungsmitteln na
der Anwendung von Alkalien. Als Alkalilsgg. wurden angewandt doppeltkohlensaur
Natron, Carlsbader Sprudelsalz, Kochsalz und Wasser von Essentucky Nr. 17, v
dem eine Analyse nach STOCKMANN mitgeteilt wird.

Die Einführung von 250 ccm W. in den Magen bedingt immer eine beträchtlich
Pankreassekretion. Die Einführung von 1—2 g neutraler oder alkal. Salze eben
wie von Essentucky W. Nr. 17 bewirkt eine geringere Sekretion des Pankreassafte
Alkalien und neutrale Salze in der Dose von 1—2 g haben also die Wirkung d
Sekretion zu verzögern. Dosen von 0,5 g haben keinen wahrnehmbaren Einfluſs a
die Sekretion des Pankreassaftes. Die Salze haben auch keinen bestimmten Einflu
auf die Schwankungen des proteolytischen Fermentes, die mehr von den Schwankung
in der Geschwindigkeit der Sekretion abhängen. Selbst eine mittelmäſsige Alkaliga
genügt, um die Verlangsamung der Sekretion und die Verminderung des Verdauung
vermögens zu bewirken. Unter der Einw. von Alkalien reagiert die Bauchspeich
drüse schwächer auf ihr normales Stimulans, die Einführung von Nahrung.

Die erwähnte Wirkung der Salze kann verschiedene Ursachen haben. Vf. we
darauf hin, daſs Salze langsamer resorbiert werden als W., und vergleicht aus diese
Gesichtspunkte die Sekretion des Pankreassaftes nach der Einführung von W. m
derselben nach Einführung von mit CO_2 gesättigtem W., das nach QUINCKE umg
kehrt schneller resorbiert wird als reines W. In der That beschleunigt die Einführu
des CO_2-haltigen W. die Sekretion im Vergleiche mit dem reinen W. Vf. schlie
daher, daſs eine schnellere Resorption für die Bauchspeicheldrüse ein besseres Stimu
lans ist als eine langsame Resorption. CO_2-haltiges W. ist ein Mittel, um die Sekretio
der Bauchspeicheldrüse zu vermehren. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **2**. 433—61
SACHSSE.

Clara Willdenow, *Die peptische Verdauung des Caseïns.* Das möglichst g
reinigte, noch feuchte Caseïn wurde in W. unter Zusatz von möglichst wenig Natron-

lange gelöst, diese Lsg. mit einer wss. Lsg. von WITTE'schem Pepsin versetzt und mit Essigsäure gefällt. Der entstehende Nd. von Caseïn reifst das Pepsin mit. Derselbe wurde in W. suspendiert, durch Zusatz verd. HCl in Lsg. gebracht und die klare Lsg., in der kein ungelöstes Pepsin zu bemerken war, verschieden lange (24 bis 112 Stunden) bei 40° digeriert. In jedem Falle schied sich ein feinflockiger Nd., *Meifsner's Dyspepton*, aus. Nach LUBAVIN kann dieser unl. Rückstand durch Behandlung mit Sodalsg. in zwei Körper getrennt werden, einen darin l., P-haltigen u. S-freien, und einen darin unl., der nur unbedeutende Mengen von P, S u. eine Beimischung von Fett enthält. Auf die Prüfung dieser Angaben, sowie auf die Frage, ob das Caseïndyspepton ein Nucleïn oder Nucleïnsäure darstellt, beziehen sich hauptsächlich die Beobachtungen des Vfs. Durch dieselben wurde eine Trennung in zwei Körper nicht bestätigt, die Substanz löste sich klar in Sodalsg., die Lsg. gab, mit Essigsäure angesäuert, einen reichlichen Nd., das essigsaure Filtrat fällte mit Essigsäure versetzte Lsgg. von Hühnereiweifs, und zeigte also alle Eigenschaften, die der ALTMANN'schen Nucleïnsäure zukommen. (Dissert. Bern 1893. 1—50; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1894. 1—2. 6/1. Ref. SALKOWSKI.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Behring, *Die Gewinnung der Blutantitoxine und die Klassifizierung der Heilbestrebungen bei ansteckenden Krankheiten.* Das Suchen nach spezifischen Antitoxinen geht von der Annahme aus, dafs die pathogenen Mikroorganismen durch ihre Giftwirkung dem lebenden Organismus gefährlich werden. Bei der antitoxischen Behandlungsmethode kümmern wir uns nur wenig um die Mikroorganismen; es hat sich nämlich in unzähligen Verss. gezeigt, dafs auch die bösartigsten unter ihnen wie harmlose Fremdkörper sich verhalten, sobald man ihre Giftwirkung paralysiert hat. Für Individuen ohne einen spezifischen Giftschutz behalten sie ihre volle Virulenz. Dieser Schutz, welcher gleichzeitig auch gegen die krankmachende Wirkung derjenigen Mikroorganismen wirksam ist, welche das in Frage kommende Gift erzeugen, kann schon von Natur bestehen. In diesem Falle ist der Giftschutz bedingt durch eine Unempfindlichkeit solcher Organe gegenüber dem Gifte, die bei giftempfindlichen Individuen mit Krankheitserscheinungen auf das Gift reagieren. Die Giftunempfindlichkeit ist vererbbar; diese hat mit einer besonderen Beschaffenheit des Blutes nichts zu thun. Aufserdem giebt es aber auch einen erworbenen Giftschutz.

Der schnell erworbene Giftschutz gegen Tetanus steht mit einer Änderung in der Blutmischung im Zusammenhang; unter dem Einflufs fortgesetzter und systematisch gesteigerter Einfuhr des Tetanusgiftes gewinnen die flüssigen Blutbestandteile die Fähigkeit, das Gift unschädlich zu machen. Das Tetanusgift bewirkt einmal die unter dem Bilde des klinischen Tetanus oder abgeschwächter Formen desselben auftretenden Krankheitserscheinungen, dann die Produktion von Tetanusantitoxin im Blute u. drittens die Veränderung in der Empfindlichkeit lebender Teile des Körpers gegenüber dem Tetanusgift. Das Antitoxin verschwindet mit der Zeit aus dem Blute der durch eine Giftbehandlung immunisierten Tiere, ohne dafs deswegen die Immunität aufhört. Mit der Unmöglichkeit, die Tiere durch Gift krank zu machen, schwindet auch die Möglichkeit, dieselben in nennenswerter Weise zur Antitoxinproduktion anzuregen. Diese Art des Giftschutzes ist die gleiche, wie sie die von Natur giftunempfindlichen Individuen besitzen. Als „direkte Immunisierung" bezeichnet Vf. die durch das fertige Antitoxin erlangte, im Gegensatze zu der durch Giftreaktionen zu stande gekommenen „indirekten". Die direkt immunisierten Tiere werden nach Verschwinden des Antitoxins aus dem Blute wieder genau ebenso empfindlich, wie sie es vorher waren. Nur die letztere, die „Gewebsimmunität", ist eine dauernde; diese

wird durch einen besonderen Zustand der lebenden Gewebe bedingt. Erschöpfender noch dürfte die Einteilung sein, wenn man der Immunität, die durch einen besonderen Zustand der Gewebe hervorgerufen ist, diejenigen Formen gegenüberstellt, welche von ganz besonderen Mischungsverhältnissen des Blutes abhängig sind, so daſs man später vielleicht von histogener und hämatogener Immunität sprechen wird. Die direkte oder Antitoxinimmunität würde dann eine Unterart der hämatogenen sein.

Unter dem Einflusse der Giftbehandlung kann sogar eine Überempfindlichkeit des lebenden Organismus resultieren, also das Gegenteil der Gewebsimmunität, d. h. der Giftunempfindlichkeit. Tiere, die unter dem Einflusse der Giftbehandlung überempfindlich werden, liefern ein Serum, welches in hohem Grade antitoxische Eigenschaften zeigt. Für die Gewinnung von Heilserum kommt es nicht darauf an, ein Tier zu hohen Graden der Immunität zu bringen, sondern Vf. vermeidet das Immunwerden seiner Versuchstiere und versucht statt dessen, diese solange als möglich reaktionsfähig zu erhalten, um durch sehr zahlreiche Rkk. die Antitoxinproduktion sehr lange anregen zu können.

Der zweite Teil der Abhandlung ist rein medizinischer Natur und beschäftigt sich mit der Klassifizierung der Heilbestrebungen bei ansteckenden Krankheiten. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 48. Sep. vom Vf. Inst. für Infektionskrankheiten. Berlin.) PROSKAUER.

Dario Baldi, *Einwirkung von Arsenik auf künstlichen Diabetes.* Bei der künstlichen, durch vollständige Entfernung des Pankreas hervorgerufenen Diabetes findet man auch häufig in dem Harne etwas Aceton. Vf. hat daher seine Aufmerksamkeit nicht bloſs auf die Einw. des Arseniks auf die Glykosurie, sondern auch auf die Acetonurie gerichtet. Das Aceton tritt indes schon in dem normalen Hundeharn auf, wo es aber einen unregelmäſsigen Verlauf zeigt und als notwendiges Stoffwechselprod. nicht anzusehen ist. Der Arsenik hat auf seine Bildung und Exkretion keinen Einfluſs. Der Arsenik vermindert nicht immer die Menge des Zuckers in dem Harne von Hunden, denen man die Pankreasdrüse genommen hat. Tritt Verminderung ein, so beruht dies auf einer indirekten Einw. Es ist keine Eigenschaft des Arsens, die Zuckermoleküle im Organismus zu spalten. (Sep. vom Vf. 1—23.) SACHSSE.

P. Spica und **G. P. Menegazzi**, *Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd bei Kohlenoxydvergiftungen.* Vff. zeigen durch Verss. an Kaninchen, daſs das subkutan eingespritzte Wasserstoffsuperoxyd in der Blutbahn auf das Carboxyhämoglobin reagieren und dieses in CO_2 und Oxyhämoglobin verwandeln kann. (Padova 1892—93. Sep.) SACHSSE.

J Boas, *Über das Vorkommen und die diagnostische Bedeutung der Milchsäure im Mageninhalt.* Zum Nachweis der Milchsäure im Mageninhalt verwendet Vf. die Oxydationsprodd. dieser Säure: Ameisensäure und Acetaldehyd. Letzterer läſst sich besonders durch die Bildung des gelbroten, bezw. roten Nd. von Aldehydquecksilber feststellen, welcher entsteht, sobald man zu Jodkaliumquecksilberlsg. in Kalilauge oder zum NESSLER'schen Reagens Aldehyd setzt. Sehr empfindlich ist auch die Jodoformprobe; sie tritt selbst bei Verdünnungen 1 : 20 000 ein. Quantitativ läſst sich letztere in der Weise verwerten, daſs man die zur Jodoformbildung nötige Jodmenge durch Titrieren mit Normal-Natriumarsenitlsg. feststellt. 1 ccm $^1/_2$%ig. Jodlösung entspricht 0,003 38 g Milchsäure. Um bei der Untersa. des Mageninhaltes Kohlehydrate u. A. auszuschalten, welche zu Fehlern Veranlassung geben können, extrahiert man jenen mit Ä., bezw. dampft ihn zur Sirupkonsistenz ein.

Unter normalen Verhältnissen wird in keinem Verdauungsstadium weder beim Fehlen, noch Vorhandensein von HCl Milchsäure produziert. Organische Säuren scheinen unter normalen Verhältnissen im Magen überhaupt nicht vorzukommen. Bei verschiedenen Magenkrankheiten war Milchsäure ebenfalls nicht gefunden worden,

ganz unabhängig von der Salzsäureproduktion. Dagegen war sie mit Ausnahme eines einzigen Falles stets beim Magencarcinom in einer Menge von 1‰ vorhanden, in vielen Fällen, besonders in solchen mit ausgesprochener Retention des Mageninhaltes in weit gröfserer Quantität. Der Befund an Milchsäure hat diagnostischen Wert, besonders wenn die Palpation negative Resultate ergiebt, was Vf. des weiteren auseinandersetzt. (Münch. med. Wchschr. 1893. Nr. 43; Centr.-Bl. inn. Med. **15**. 10 bis 12. 6/1.) PROSKAUER.

C. A. Ewald und **J. Jacobsohn**, *Über ptomainartige Körper im Harn bei chronischen Krankheitsprozessen.* Als prägnantes Beispiel einer Selbstvergiftung durch den infolge abnormaler Verdauung gebildeten Schwefelwasserstoff gilt der von SENATOR publizierte Fall („Über einen Fall von Hydrothionämie u. über abnorme Verdauungsvorgänge, Berl. klin. Wchschr. 1868. Nr. 24), welchem somit das Verdienst gebührt, als der erste und schon vor BOUCHARD, welcher als Begründer der Lehre von der Autointoxikation genannt wird, diesen Vorgang erkannt zu haben. Vff. beschreiben einen Fall einer schweren Autointoxikation, welche durch die in fauliger Zers. begriffenen Massen im Magen und Darm hervorgegangen war; sie äufserte sich im Sinne einer schweren Depression des gesamten Nervensystems. Ein anderer Fall verlief hinwieder im Sinne einer gesteigerten Erregbarkeit.

Der Nachweis der giftigen Verbb. im Verdauungstraktus hat für die klinische Seite der Frage nur untergeordnetes Interesse. Es kommt vielmehr wesentlich darauf an, nachzuweisen, dafs diese Stoffe in den Säftestrom übergegangen sind, dafs sie den Gewebszellen zugeführt, dort ihre Wirkung entfaltet haben u. nun später durch den Urin ausgeschieden werden. Es giebt eine Reihe schwerer Organerkrankungen (Magenkrebs, Lebercirrhose, Nephritis, Morbus Addisonii), die sub finem vitae das Bild einer chronischen Vergiftung zeigen; letztere verläuft mit ausgesprochenen Cerebralerscheinungen: Sopor, Coma, Lähmungen einerseits, nervöser Unruhe, Jactationen, Krämpfe und ähnlichen Reizerscheinungen andererseits. Für diese bilden die urämischen Anfälle ein gutes Beispiel. Vff. haben von geeigneten Patienten Urine nach der BRIEGER'schen Methode auf die Ggw. von Giftstoffen untersucht, bei drei Magencarcinomen, bei einem Fall von Urämie und von Morbus Addisonii mit positivem Resultat, bei einem Fall von Bauchfelltuberkulose, traumatischer Neurose u. multipler Neuritis mit negativem Erfolge. Dem Pikrat des bei Morbus Addisonii erhaltenen Ptomaines lag die Base $C_5H_7NO_6$ zu Grunde. Tierexperimente wurden wegen Mangels an Material nicht angestellt, mithin fehlt die Gewifsheit, ob die isolierten Körper wirklich auf den Organismus toxisch wirken. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 25—29. 8/1. [8/11.* 93.] Berlin. Med. Ges.) PROSKAUER.

Albert Albu, *Über die Darstellung von Toxinen aus dem Harn bei akuten Infektionskrankheiten.* Vf. hat den Harn von 29 Kranken (Masern, Scharlach, Diphtherie, Erysipelas, Typhus, puerperale Sepsis und Phthisis) nach der STAS-OTTO'schen Methode, und zwar mittels des von LUFF vereinfachten Verfs. auf die Ggw. von Giftstoffen untersucht. Positive Resultate wurden bei allen Harnen, ausgenommen bei puerperaler Sepsis, bei Typhus und zwei normalen Harnen, gewonnen; die letztgenannten gaben an Ä. keine krystallinischen Substanzen ab. Die krystallinischen Stoffe stimmen im grofsen und ganzen mit den von GRIFFITH und LUFF erhaltenen (**90**. I. 689; **92**. I. 221. 676. 992; II. 222; **93**. I. 159; II. 102) in den Eigenschaften überein. Jedoch läfst sich eine bestimmte Charakteristik der aus den verschiedenen Harnen gewonnen Substanzen nicht geben, da z. B. die Scharlachtoxine in den Alkaloidreaktionen unter sich ebensowenig Übereinstimmung zeigten, als die Masern-, Pneumonietoxine etc. unter einander. Es ist noch nicht bewiesen, dafs diese aus den Harnen isolierten Stoffe spezifische Krankheitsprodukte sind. Aus ihrer Giftigkeit an sich ist ein Schlufs nicht eher berechtigt, als es gelingt, durch Einbringung dieser

Substanz bei Tieren die spezifischen Krankheiten wieder zu erzeugen. Das einzige bisher aus allen Verss. erzielte Facit kann dahin zusammengefafst werden, dafs sich sehr häufig, nicht immer unter noch unbekannten Bedingungen im Harne bei akuten Infektionskrankheiten Substanzen nachweisen lassen, die ihren chemischen Eigenschaften nach in die Gruppe der basischen Körper gehören. Ob sie Verwandtschaft mit den Pflanzenalkaloiden haben, ist durchaus nicht zu sagen, weil die sogenannten Alkaloidreaktionen in einer ganzen Reihe organischer Verbb., selbst unter den Eiweifskörpern, sich finden. Vielleicht sind die „Harngifte" nur Produkte des im Fieber gesteigerten Stoffwechsels im Gesamtorganismus.

Die Ausbeute an giftigen Stoffen aus pathologischen Harnen ist eine sehr geringe, weil bei der Ätherausschüttelung sich Emulsionen bilden, die Verluste bedingen. Der Harn und der Stuhl von Cholerakranken, nach der BAUMANN'schen Methode mittels Benzoylchlorid behandelt, gab keine krystallinischen Produkte, so dafs Vf. die Verss. aufgab. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 8—11. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Christopher Rawson und **Christopher Smithson**, *Über die Behandlung und Nutzbarmachung von städtischem Abfall.* Um Müll und Fäkalien unschädlich und nutzbar zu machen, haben die Vff. eine mechanische Vorrichtung konstruiert, mittels welcher ohne Händearbeit eine Sonderung brennbarer grober Stoffe von feinen, als Dünger zu verwendenden Materialien und deren Desinfektion in kurzer Zeit bewirkt wird. Das Material kommt zuerst in ein rotierendes, weitmaschiges Sieb, durch welches grofse Körper, wie Konservenbüchsen, Töpfe, Flaschen, grofse Papierstücke u. Lumpen ausgesondert werden. Die Hauptmenge gelangt darauf in einen rotierenden eisernen Cylinder, durch welchen die von einem Ofen zum Kamin gehenden Rauchgase streichen und das Material trocknen. Letzteres wird darauf in einem engmaschigen rotierenden Sieb in groben Brennstoff und pulverförmigen Dünger zerlegt. Es wurden nach dieser Methode die festen Abfälle zweier kleiner Städte verarbeitet, deren eine Kanalisation, und deren andere Abfuhr der Fäkalien eingeführt hat. Das grobe getrocknete Material der Stadt mit Tonnensystem enthielt 6,4% W., 42,91% organische Substanz, 0,43% P_2O_5, 0,84% Stickstoff, 0,74% K_2SO_4, das Pulver enthielt 5,80% W., 29,08% organische Substanz, 0,61% P_2O_5, 0,90% Stickstoff, 0,90% K_2SO_4. Ein Pfund des groben Materials verwandelte in einem Lancashire-Kessel 1,88 Pfund W. von 10° in Dampf von 52 Pfund u. hinterliefs bei der Verbrennung 15,75% Asche. Die Verbrennung erfolgte mit zeitweiliger Unterstützung durch etwa 7% Kohle, deren Brennwert in Abzug gebracht worden ist. Die Hitze der Abgase dieser Feuerung wurde zur Verdampfung des W. in feuchten Abfall verwandt. Der Düngewert des Pulvers aus der Stadt mit Tonnensystem war ein gröfserer, als der aus der Stadt mit Kanalisation, und derselbe wird im ersten Falle auf 14 Schilling, im zweiten auf 9 Schilling für die Tonne des Pulvers berechnet. Die durch Verbrennung des groben Materials erzeugte Dampfkraft wollen die Vf. zur Gewinnung elektrischen Lichtes benutzen. Die gröbsten Partien sollen ausgelesen, die Lumpen für die Papierfabrikation und die Metalle zur Darst. von Vitriolen verwendet werden, die als Desinfektionsmittel dienen sollen. Der Dünger ist mit gutem Erfolge auf Gras- u. Gartenland verwandt worden. Fünf Figuren erläutern die durchaus selbstthätig funktionierende Anlage, welche sich in Verss. grofsen Mafsstabes bewährt hat. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 997—1003. Yorkshire. Section. [4/12.* 93.].) BODLÄNDER.

A. Heider, *Untersuchungen über die Verunreinigung der Donau durch die Abwässer der Stadt Wien.* Die Donau führt durchschnittlich in der Sekunde 1600 km

W. an Wien vorüber, und zwar 1400 cbm im Stome und 200 cbm in Donaukanale. Letzterer zweigt an der Nordgrenze des erweiterten Stadtgebietes (Nufsdorf) am rechten Ufer des Stromes ab, durchzieht in geschlängeltem Laufe die Stadt und mündet unterhalb derselben wieder in die Donau ein. Das W. der Donau kommt in befriedigender Reinheit nach Wien; es enthält 181 mg Rückstand, 3,4 mg Cl, 7,6 mg Oxydierbarkeit (Kaliumpermanganat) pro Liter, Spuren von N_2O_5, zeitweise auch solche von Ammoniak, kein N_2O_3 und im Durchschnite 2000 Keime im Kubikzentimeter. Der Donaukanal nimmt den gröfsten Teil der Wiener Kanäle (über 120) auf; der Inhalt derselben ist meist 2—3-mal konzentrierter, als derjenige regulärer Schwemmsysteme und fällt bei Niederwasser in Form ekelhafter Kaskaden in den Donaukanal. Gleichwohl ist nach Einmündung des letzten Sammelkanals die chemisch nachweisbare Verunreinigung des Donaukanalwassers nur mittelgradig gegenüber dem Donaukanal oberhalb Wien durch eine mittlere Vermehrung der Oxydierbarkeit um 4,7 mg $KMnO_4$, 2 mg Chlor, 9,4 mg NH_3 und 12,5 mg des festen Rückstandes. Auch der Sauerstoffgehalt des Donaukanalwassers ist unbedeutend herabgesetzt, so dafs derselbe nicht als ein empfindliches Kennzeichen stattgehabter Verunreinigung angesehen werden kann.

Dagegen zeigen die bakteriologischen Daten überaus prägnante Unterschiede zwischen dem reinen Donauwasser und jenem des Donaukanales nahe seinem Ende, indem hier die Keimzahl (21 000—12 000 im Kubikzentimeter) das 10—60-fache des Donaustromes beträgt. Dabei erwies sich, trotzdem der letzte Sammelkanal 4 km oberhalb des Donaukanalendes einmündet, das W. hier noch nicht gleichmäfsig gemischt, indem der Keimgehalt am rechten Ufer stets gröfser war als am linken. Hier wird also für diesen Zweck die Überlegenheit der bakteriologischen Untersuchungsmethode gegenüber der chemischen anerkannt. Wohl ist stromabwärts eine stetige Abnahme der Keimzahlen zu erkennen, allein noch 40 km unterhalb der Einmündungsstelle des Donaukanales enthält das Donauwasser durchschnittlich 4200 Keime im Kubikzentimeter mehr, als oberhalb Wiens, die bei der ganzen Lage der lokalen Verhältnisse zu drei Fünfteln aus dem Donaukanal herstammen. Die geschilderten Verhältnisse können bei Berücksichtigung des Verhaltens der pathogenen Keime unter der Konkurrenz der Saprophyten nicht als bedeutungslos angesehen werden. Gruber und Kerner haben nachgewiesen, dafs Cholerakeime in nicht sterilisiertem Hochquellwasser 5, 6 u. selbst 7 Tage lebensfähig und virulent bleiben, der Einfluſs der Bewegung ist keinesfalls sehr wesentlich, und jener des Lichtes kommt für die genannte Strecke nicht in Betracht, da die Nachtstunden für den Transport der pathogenen Keime genügen, ganz abgesehen davon, dafs dieselben, in Substraten eingeschlossen, in das W. gelangen und so gewissermafsen konserviert sein können. (Österr. San.-Wesen 1893. Nr. 31; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 20—22. Wien. Hyg. Inst.) Proskauer.

Ferdinand Hart, *Zur Kenntnis des Phenolphtaleïns.* Dasselbe ist bekanntlich von Soxhlet als gesetzlich zu erzwingender Zusatz zur Margarine vorgeschlagen. Nach Verss. des Vf. hat ein solcher auf die Haltbarkeit oder Schmackhaftigkeit der Margarine nicht den geringsten nachteiligen Einfluſs. Was die Gesundheitsschädlichkeit anlangt, so sind kleinere Gaben ohne irgend welche Wirkung, erst eine Dosis von 0,3 g ruft Durchfall hervor. Da dieselben aber 13,6 Pfund Margarine entsprechen, glaubt Vf., dafs dem Soxhlet'schen Vorschlage keine Bedenken entgegenstehen. (Es wäre doch noch zu konstatieren, ob fortgesetzte kleine Gaben nicht eine chronische Vergiftung hervorrufen. D. Ref.) Muhlert.

Rochard, *Fälschungen der Weine.* Von 29 082 000 im letzten Jahre (1892) geernteten Hektolitern Wein sind nur 5 Millionen Hektoliter genossen worden. Nicht alle Veränderungen sind Fälschungen; das Verschneiden ist ein jederzeit geübtes

Verf., bei welchem Weine verschiedener Qualität mit einander vermischt werden. Ferner wird schweren Weinen mit Fuchsin gefärbtes W. zugefügt. Zu herbe und zu saure Weine werden gegipst, zu milde mit A., solche, die nicht gären sollen, mit Salicylsäure versetzt. Auch das Bouquet der grofsen Gewächse wird nachgeahmt. Ferner wurden Rosinen und Korinthen, besonders seit Auftreten der Phylloxera, zur Weinbereitung benutzt. 1880 wurden 7, 1882 55 Millionen Kilogramm Korinthen in Frankreich eingeführt. Als Säure abstumpfendes Mittel für Weine führt Vf. u. a. auch noch die Verwendung von Bleiglätte an. Es werden dann noch die bekannten Manipulationen, wie das Gipsen, die Phorphatage, Tartrage, Vinage, der Zusatz von Mannit, Salicylsäure und Strontiumverbb. besprochen. (L'Union méd. 1893. Nr. 32. und 38; Hyg. Rundsch. **3**. 1032.) PROSKAUER.

Rochard, *Das Bier und der Cider; hygienische Eigenschaften und Fälschungen.* Seit dem Auftreten der Phylloxera hat sich der Bierverbrauch in Frankreich verdoppelt; er betrug 1879—88 im Mittel 8 200 000 hl; im Jahre 1892 trug die Biersteuer 23 961 754 fr. ein. England konsumierte 1892 51 497 789 hl Bier. Das Bier wirke stärkend, ernährend und günstig auf die Verdauung, deshalb müsse man auch der Verfälschung energisch entgegentreten. Vf. resumiert die betrügerischen Prozeduren, welche man mit Bier vornehmen soll, u. a. glaubt er noch an die Verwendung von Nux vomica, denn er führt als eine im Handel für die Biererzeugung vorkommende Mischung 500 g Natr. bicarb., 150 g Nux vomica und 400 g Cubeben an.

Der Verbrauch des Obstweines hat sich in den letzten Jahren sehr vermehrt. In der Bretagne und Normandie ist derselbe Nationalgetränk, in Paris werden jährlich etwa 100 000 hl getrunken. Wegen des geringen Gehaltes an A. wird dem Obstweine Branntwein zugefügt; andere Zusätze sind Salicylsäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Die chemische Analyse läfst bei Feststellung von Verfälschungen oft im Stiche. (L'Union méd. 1893. Nr. 66; Hyg. Rundsch. **3**. 1032.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

B. Fischer und **B. Grützner**, *Zur Kenntnis der Wismutsalze.* (1. Mitteilung.) Die durch Zersetzung der neutralen Salze mittels viel W. gewonnenen basischen Wismutsalze sind meistens Gemische verschiedener Zusammensetzung.

Vff. erhielten nun durch Einw. theoretisch berechneter Mengen organischer Säuren auf frisch gefälltes Wismuthydroxyd basische Wismutsalze konstanter Zus., u. zwar wurden zunächst folgende zur Zeit medizinisch-pharmazeutische Verwendung findende Salze dargestellt: 1. *Bismuthum salicylicum*, $BiO.C_7H_5O_3$ (weifses, trockenes, elektrisches Pulver aus mikr. Prismen), gegen angefeuchtetes blaues Lackmuspapier zunächst indifferent, später äufserst gering rötend, der wss. Auszug durch Fe_2Cl_6 nicht violett gefärbt, erhalten durch Lösen von 1 Mol. kryst. Wismutnitrat (486 g) in der vierfachen Gewichtsmenge verd. Essigsäure, Verdünnen mit W. (40-fache Gewichtsmenge), Fällen des Wismuthydroxyds in der Kälte durch Ammoniak und Zusatz von 1 Mol. Salicylsäure (138 g) zu dem ausgewaschenen, mit W. angeschlämmten Hydroxyd. Die Einw. erfolgt fast augenblicklich nach der Gleichung:

$$Bi(OH)_3 + C_7H_6O_3 = BiO.C_7H_5O_3 + 2H_2O.$$

Das beim Erwärmen ausgeschiedene basische Salz wird mit der Luftpumpe abgesogen.

Die von F. GOLDMANN untersuchten von Fabriken bezogenen Präparate zeigten einen schwankenden Wismutoxydgehalt von 57,84—72,34%, und nur eine Probe war ganz frei von freier Salicylsäure. Die Fabriken Dr. VON HEYDEN's Nachfolger und E. MERCK lieferten konstante Präparate, über deren Darst. jedoch nichts verlautete.

— Bei der Einw. von 2 und 3 Mol. Salicylsäure auf 1 Mol. Wismuthydroxyd erhielt Verfasser dasselbe Subsalicylat, $BiOC_7H_5O_3$. 2. *Bismuthum subgallicum* (Dermatol), $C_6H_2(OH)_3CO_2.Bi(OH)_2$ (schwefelgelbes Pulver), erhalten durch Einw. von 1 Mol. Gallussäure auf 1 Mol. Wismuthydroxyd nach der Gleichung:

$$Bi(OH)_3 + C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3CO_2.Bi(OH)_2 + H_2O.$$

Wismutgallate mit 2 oder 3 Säureresten im Mol. darzustellen, gelang nicht.

Dieses Wismutsubgallat wurde schon von BLEY (1841) dargestellt u. von HEINZ und LIEBRECHT (1891) als Ersatz für Jodoform empfohlen. (Die Verb. bildet sich auch in alkal. Lsg. und auch durch Einw. eines Gallates auf 1 Mol. $Bi(OH)_3$ bei Ggw. von wenig W. oder A.:

$$Bi(OH)_3 + C_6H_2(OH)_3CO_2.Na = NaOH + C_6H_2(OH)_3CO_2.Bi(OH)_2.$$

Hierbei ist das in Freiheit gesetzte NaOH gegen Ende der Rk. zu neutralisieren. (Arch. d. Pharm. **231**. 680—86. 20/12. [24/10.] Breslau.] Pharm. Univ.-Lab. städt.-chem. Untersuchungsamt.) WACHTER.

Tanret, *Beständigkeit einer 1‰igen Sublimatlösung an der Luft.* Mit bezug auf eine Bemerkung von VIGNON weist Vf. nach, dafs die Sublimatlsg. an reiner Luft vollständig unverändert und klar bleibt. Wenn sich Sublimatlsg. an der Luft ändert und trübt, so ist es, weil diese ammoniakhaltig ist. (C. r. **117**. 1081—82. [26/6.* 93.].) SACHSSE.

R. Anschütz, *Über Salicylid und Salicylidchloroform.* Um Salicylid aus der Salicylsäure herzustellen, wird diese in Toluollsg. mit $POCl_3$ behandelt, wobei das Salicylid (F. 260—261°) und das *Polysalicylid* (F. 322—325° C.) entstehen; beide lassen sich durch sd. Chlf. trennen, in welchem Polysalicylid unl. ist. Das Salicylid gehört zu den cyklischen Estern, in denen die Salicylsäure ihren Phenol- u. Säurecharakter eingebüfst hat. Im Salicylidchloroform (**93**. I. 154. 303) spielt das Chlf. eine ähnliche Rolle, wie das Krystallwasser oder der Krystallmethylalkohol in der Verb. $CaCl_2.4CH_3OH$. In einer Chlf.-Atmosphäre ist das Salicylidchloroform beständig. Die gleiche Menge von Salicylid kann immer wieder dazu dienen, neue Mengen von reinem Chlf. zu bereiten, wobei es genügt, das Salicylid mit überschüssigem Chlf. zu kochen oder es 24 Stdn. damit in Berührung zu lassen, um die Doppelverb. zu gewinnen. Keine der das Chlf. verunreinigenden Verbb. vermag mit dem Salicylid zusammen zu krystallisieren. Das Chlf. kann man durch Erhitzen kurze Zeit vor seiner Verwendung freimachen. (Pharm. Ztg. **38**. 769. Niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde. Bonn.) PROSKAUER.

H. Noerdlinger, *Kresolum purum liquefactum und Trikresol.* Das Kresolum pur. liquef. ist nicht identisch mit dem Trikresol (S. 221); ersteres wird aus reinem kryst. o-Kresol (F. 30°), welches nach Art der Acid. carbol. liquef. verflüssigt ist, hergestellt. Es vermag noch ca. 10% W. aufzunehmen, woraus die Annahme, das Präparat enthalte das seiner Lösungsfähigkeit entsprechende Maximum W. gelöst, als irrig hervorgeht. — Das Trikresol figurierte seit vielen Jahren unter der Bezeichnung „Kresol aus Teeröl" in den Preislisten vieler Fabriken. Die Eigenschaft der Kresole, sich in W. zu lösen, will Vf. bereits seit 1891 in ausgedehntem Mafse im Saprol praktisch verwertet haben. (Pharm. Centr.-H. **35**. 27. 11/1.) PROSKAUER.

L. Gilbert und **Maurat**, *Das synthetische Guajakol.* Das nach dem Verfahren von BÉHAL und CHOAY durch Zers. von Brenzkatechin dargestellte Guajakol wurde zu physiologischen und toxikologischen Verss. angewendet. Um ein Meerschweinchen zu töten, bedarf man pro Kilogramm des Tieres 85—90 cg Guajakol subkutan und 1,5 g per os. Die Tiere werden schwach, fallen auf die Seite, bekommen krampfhafte Anfälle, ihre Pupillen kontrahieren sich, ihre Herzthätigkeit verlangsamt sich,

und die Temperatur sinkt, es tritt Koma ein, und das Herz steht in Diastole still. Intoxikationen treten noch bei Dosen von 40—45 cg pro Kilogramm Tier deutlich auf, ohne dafs das Tier, selbst bei wiederholter Applikation, verendet. Für therapeutische Zwecke eignet sich das synthetische Guajakol; man soll aber letzteres in steigenden Dosen verwenden. (C. r.; Journ. Connaiss. medic.; J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 29—30. 1/1.) PROSKAUER.

Rich. Seifert, *Krystallisiertes Guajakol.* Nach BÉHAL und CHOAY (**93**. I. 660) ist Guajakol krystallinisch. Die chemische Fabrik von HEYDEN Nachfolger in Radebeul bei Dresden bringt nun ein solches reines krystallisiertes Guajakol in den Handel. Daneben kommt aber in dem Handel ein als absolut rein bezeichnetes Guajakol vor, das trotz dieser Bezeichnung nicht rein ist, sondern höchstens 90% Guajakol mit Kresol und anderen Phenolen enthält. Aus demselben kann man durch starke Abkühlung Guajakolkrystalle erhalten, die bei 32° schm. und bei 27° wieder erstarren, jedoch leicht noch weiter im überschmolzenen Zustande bleiben. Das überschmolzene Guajakol erstarrt sofort durch Zugabe eines Krystalls, wobei die Temperatur auf 27° steigt. K. 204—205°, D_{15}. des überschmolzenen Guajakols 1,149. Das geschmolzene Guajakol läfst sich durch Zusatz einiger Tropfen W. oder A. länger in flüssigem Zustande erhalten, analog der flüssig gemachten Carbolsäure. 2 ccm des überschmolzenen Guajakols geben mit 4 ccm reiner Schwefelsäure farblose Lsg., sogen. absolut reines Guajakol giebt gefärbte Lsg. 2 ccm des überschmolzenen Guajakols geben mit 2 ccm Natronlauge, D. 1,3, klare Lsg., die rasch zu einem weifsen Krystallbrei erstarrt. 2 ccm des überschmolzenen Guajakols geben mit 4 ccm Glycerin, D. 1,19, keine Volumänderung. 2 ccm des überschmolzenen Guajakols brauchen 16 ccm Petroleumbenzin zur Lsg., das sogen. absolut reine Guajakol nur 8 ccm. Beide Sorten von Guajakol müssen im Handel unterschieden werden, u. man kann zweckmäfsig wie folgt bezeichnen: 1. Guajakol purissimum crystallisatum, 2. Guajakol „sogen. absolut rein", D. 1,117. (Apoth.-Ztg. **9**. 7—8. 3/12. 93.) SACHSSE.

H. Beckurts, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Kakaobohnen.* Die vom Vf. und C. HARTWICH (**93**. I. 175) an Kakaobohnen ausgeführten Unterss. bewiesen, dafs sowohl hinsichtlich der Pigmentzellen, als auch der Rkk. der wss. Auszüge keine Übereinstimmung mit den Resultaten ZIPPERER's und TROJANOWSKY's zu erzielen ist, wovon sich nach einer Mitteilung ZIPPERER selbst überzeugte. Die Farbe des Pigmentes wechselt in den verschiedenen Jahrgängen, u. ferner werden nach ZIPPERER Handelssorten zuweilen aus Bohnen verschiedener Provenienz gemischt. Die folgenden Unterss. führte Vf. in Gemeinschaft mit C. HEIDENREICH aus.

Bestimmung des Kakaofettes. Die rohen und geschälten Bohnen wurden in einer Excelsiormühle zerkleinert, dem mit feinkörnigem Quarzsand vermischten Pulver das Fett durch sechzehnstündige Extraktion im SOXHLET'schen Apparate mittels Chlf. entzogen, der nach dem Verdunsten des Chlf. erhaltene Rückstand durch Auskochen mit W. von etwas gelöstem Theobromin befreit und hierauf der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen.

Die vom Vf. hierbei erhaltenen Zahlen (s. Tabelle) schwanken zwischen 42 und 57,4%, während die Zahlen von ZIPPERER zwischen 48 u. 52% variieren.

Chlf. bietet vor Ä. und PAe. den Hauptvorteil, dafs sich aus dem gewonnenen Fette die letzten Anteile des Extraktionsmittels in kürzester Zeit u. vollständig entfernen lassen.

Schmelzpunktsbestimmungen des Fettes und der aus diesem isolierten Fettsäuren. Da der Schmelzpunkt des Kakaofettes bis 3 Tage nach der Erstarrung sich ändert, geschah die Bestimmung erst 3 Tage nach der Beschickung der Kapillare. Die durch Verseifen erhaltenen Fettsäuren wurden mit k. und h. W.

ausgewaschen und getrocknet. Bei den niedrigen Zahlen (siehe Tabelle) beginnen die Fette zu schmilzen, bei den höheren erscheint das Fett vollkommen durchsichtig.

Bestimmung der KÖTTSDORFER'schen Verseifungszahl und der HÜBL'schen Jodzahl. Beide Zahlen können unter Umständen (Nachweis von Kokosöl z. B.) den Nachweis einer Verfälschung ermöglichen (s. Tabelle).

Bestimmung des Theobromins. Da A. HILGER (92. II. 787) fand, dafs in den Kakaobohnen ein Glykosid durch Fermente, Säuren und sd. W. in ein Gemenge von Dextrose, Kakaorot, Theobromin u. Coffeïn zerfällt, so erklären sich die bei den seitherigen Methoden der Theobrominbestimmung erhaltenen schwankenden Werte.

Vf. bestimmte das in der Chlf.-Extraktion enthaltene Theobromin und addierte diese Menge zu der in den entfetteten Kakaobohnen gefundenen, wobei wesentlich höhere Zahlen (s. Tabelle) resultieren, als ZIPPERER fand.

Das Fett wurde bis zur Lsg. des Theobromins mit Wasser und etwas Salzsäure (100 : 1) unter Schütteln erwärmt, die Lsg. nach dem Erstarren des Fettes abfiltriert, das Filtrat mit überschüss. $Mg(OH)_2$ zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Chlf. ausgezogen u. das Theobromin nach dem Verdunsten des Chlf. gewogen. Aus den entfetteten Kakaobohnen wurde das Theobromin durch mit verd. Schwefelsäure angesäuerten 80%ig. A. heifs ausgezogen, der A. möglichst abdestilliert, der Rückstand mit $Mg(OH)_2$ verdampft u. weiter wie oben behandelt.

Der Gehalt an freiem Theobromin ergab sich als ein wechselnder.

Bestimmung der Asche. Es werden die von BENSEMANN gefundenen Zahlen gegeben (s. Tabelle).

Bestimmung der Stärke. Vf. setzte die von Fett, Theobromin, Gerbsäure und Zucker befreiten Bohnen in mit W. gefüllten Druckflaschen 3—4 Stunden einem Drucke von 3—4 Atm. (SOXHLET'scher Dampfdruckkessel) aus, invertierte das Filtrat mit HCl, titrierte mit FEHLING'scher Lsg. und rechnete den gefundenen Zucker in Stärke um, wobei höhere Zahlen als von ZIPPERER u. a. Forschern gefunden wurden.

Handelsware.	Fett. Prozente.	Schmelzpunkte des Fettes.	Schmelzpunkte der Fettsäuren.	Verseif.-Zahl.	Jodzahl.	Ges. Theobr.-Geh. Prozente.	Asche. Prozente.	Stärke. Prozente.
Bahia	55,7	32,5—36	49,5—52,5	198,5	34,15	2,04	2,9	14,31
Para	55,13	33 —36	49 —52	—	—	1,19	—	—
Maracas	52,76	30 —33	49,5—52,5	218	38,8	1,24	3,2	—
Gutzko	57,4	30 —33	49,5—53	220	40	1,775	3,6	—
Canca	44,3	32,5—36	49 —53	195	34,07	1,600	3,75	12,12
Caracas	43,23	32,5—36	49 —52	199	34,25	2,06	3,75	13,85
Caraquez	42,76	32,5—36	49 —52,5	195	35,65	1,49	3,75	13,47
Domingo	53,50	33 —36,5	49,5—52,5	—	—	1,30	—	—
Garupano	46,31	33 —36	48,5—52	193	33,47	1,92	3,4	15,01
Ceylon	51,80	32,5—36	49 —52,5	195	34,40	1,51	3,3	10,77
Domingo	51,0	32,5—36	49 —53	200	32,8	1,27	3,1	9,00
Granada	51,1	32,5—36	49 —52,5	195	36,9	1,52	3,45	9,00
Java	47,75	32,5—36	48,5—52	200	34,20	2,2	3,2	7,56
Kamerun	42,0	33 —36,5	49 —53	202	34,1	1,2	2,95	16,2
Ariba Guayaquil(Sommerernte)	46,0	32,5—35,5	49 —53	198	34	0,84	3,65	16,0
Ariba Guayaquil (Winterernte)	47,0	32,5—36	49 —53	203	35,7	1,38	3,50	12,05
Machala Guayaquil	53,58	32,5—36	49 —53	—	—	0,63	3,5	9,43
St. Lucia	55,41	33 —36	49 —53	198	34	0,75	2,2	10,41
Puerto Cabello	51,18	32,5—35,5	49 —52,5	195	33	1,84	3,3	12,74
Trinidad	51,86	32,5—36	49 —52,5	200	35,67	2,18	2,7	11,15
St. Thomé	49,48	33 —36,5	49 —52,5	198	36,21	2,20	2,75	12,75
Guayaquil Balao	47,05	30 —36	49 —53	201	34,28	0,8	3,45	16,53

(Arch. d. Pharm. **231**. 687—94. 20/12. [9/11.] 93. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

Agrikulturchemie.

Phelps, *Düngungsversuche.* Vf. berichtet über Düngungsversuche auf verschiedenen Böden zu Mais mit Chilesalpeter, Superphosphat und Kalisalzen und über die dabei erhaltenen Resultate. (STORR's School Agric. Exp. Stat. 5. Jahresber. 1892. 85; BIED. Centr.-Bl. Agr.-Chem. **23**. 16—20. Januar.) SACHSSE.

Smets und **Schreiber**, *Einige Bodenarten der Provinz Limburg.* Vff. haben einige Alluvial- und Sandböden der belgischen Provinz Limburg auf ihren Gehalt an Pflanzennährstoffen untersucht. (Monogr. agric. des terrains de Limbourg 1892; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 4—8. Januar.) SACHSSE.

P. P. Dehérain, *Zusammensetzung der Drainagewässer im Winter.* Während des Winters ist der Gehalt der Drainwässer von Brachfeldern an Nitraten bedeutend geringer, als im Sommer, obwohl immer noch beträchtlich. Im Sommer enthielt das Kubikmeter Drainwasser 145 g Salpetersäure, im Winter war das Mittel für die Wässer derselben Erde 92 g. Diese Zahl ist freilich das Mittel aus sehr verschiedenen Werten. Während die Bestimmungen vom 8.—14. Dezember 183 und 157 g pro Kubikmeter ergaben, ergaben die Bestimmungen im Januar nur 11 und 9 g. Im Februar stieg der Gehalt wieder auf 78 g Salpetersäure und am 2. März auf 116 g. Der Januar war sehr kalt, der Februar mild und regenreich. Da diese Vers. an den Versuchskästen von GRIGNON mit genau 4 qm Oberfläche angestellt waren, so lassen sie sich leicht auf das Hektar übertragen. Man findet dann, dafs der brachliegende Kasten Nr. 1 während des Winters 1892/93. 81,185 kg Salpetersäure verloren hat und während des ganzen Jahres 221,8 kg. Diese Zahl übersteigt weit die Werte, die man in den Drainwässern aus Erden in natürlicher Lage gefunden hat, denn LAWES, GILBERT und WARRINGTON geben als mittleren Verlust pro Hektar nackter Erde ungefähr 47 kg an. Vf. glaubt, dafs dieser beträchtliche Unterschied sich aus der Zerkleinerung und der Durchlüftung erklären lasse, die die Erde bei der Herstellung der Kästen und bei dem Wiedereinfüllen in dieselben erfahren hat (vergl. **93**. II. 119).

Die erhaltenen Zahlen haben also keinen absoluten Wert, zeigen aber doch wieder den Einfluſs, den die Verteilung und Zerkleinerung der Erde auf die Nitrifikation hat, und erlauben einen lehrreichen Vergleich. Während nämlich der Kasten ohne Vegetation im Winter 1892/93 81,185 kg Salpetersäure verloren hatte, hatte der danebenliegende Kasten, auf den man im Frühjahre 1892 Raygras gesäet hatte, nur 10,3 kg verloren. Man konnte nicht annehmen, dafs die Nitrifikation in den benachbarten Kästen so verschieden gewesen wäre, und ebenso wenig liefs sich annehmen, dafs das Raygras das ganze Nitrat verbraucht hatte, das sich wahrscheinlich ebenso in diesem wie in jenem Kasten gebildet hatte. Vf. gelangte daher zu der Annahme, dafs die Nitrate als solche in den Pflanzen aufgespeichert würden, die den Boden bedeckten. Der Vers. bestätigte diese Annahme, denn in verschiedenen Gramineen wurde pro 100 g Trockensubstanz gefunden:

	Wurzel		Halm	
N als Salpetersäure	0,062	0,375	0,113	0,039
Salpetersaures Kali.	0,447	2,705	0,815	0,281

Die Nitrate werden also während des Winters in den Wurzeln und Halmen aufgespeichert, um dann beim Wiedererwachen der Vegetation verbraucht zu werden.

Auch das Winterkorn enthält bedeutende Mengen von Salpetersäure, wie folgende Zahlen zeigen, die wieder pro 100 g Trockensubstanz gelten:

	Wurzeln		Halme
N als Salpetersäure	0,563	1,041	0,187
Salpetersaures Kali.	4,063	7,581	1,363

Die Verluste an Salpetersäure aus einer brachliegenden Erde sind ungeheuer. Während des Jahres März 1892 bis März 1893 hatten die vier Kästen ohne Vegetation pro Hektar 221,4 kg, 193,1 kg, 242,1 kg und 245,2 kg verloren, dagegen hatte die Wiese nur 30,1 kg, und die drei Kästen, die Zuckerrüben und Winterkorn getragen hatten, in demselben Zeitraume 19,4 kg, 17,6 kg und 40,6 kg verloren. Die letzte Zahl ist deshalb so hoch, weil dieser Kasten als N-Dünger nur Chilesalpeter erhalten hatte.

Der geringe Verlust bestandener Erden an Salpetersäure beruht auf der stärkeren Wasserverdunstung durch die Pflanzen auf dem dadurch bedingten geringeren Abzuges von W. u. auf der Aufspeicherung der Nitrate in den Wurzeln auch zu einer Zeit, wo der Pflanze die Fähigkeit fehlt, die aufgespeicherten Nitrate zu verarbeiten. (C. r. **117**. 1041—45. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Enthalten unsere Böden die zu einer gedeihlichen Entwicklung der Zuckerrübe nötige Kalimenge?* Vf. verneint diese Frage bezüglich der böhmischen Böden u. erörtert aufserdem die physiologischen Funktionen, die das Kali vermutlich in der Pflanze zu erfüllen hat. (Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **18**. 103—6. 1/12. 93.) SACHSSE.

Woods, *Stickstoffdüngungsversuche.* Die amerikanischen Futterpflanzen sind nach den vorliegenden Analysen im Durchschnitte erheblich proteïnärmer, als die europäischen. Vf. hat daher Versuche über den Einfluſs der N-Düngung auf den Proteïngehalt der Ernteprodd., wobei Chilesalpeter, Blutdünger u. schwefels. Ammoniak angewandt wurden, angestellt. Der Proteïngehalt wurde am meisten durch Chilesalpeter, am geringsten durch schwefelsaures Ammoniak und Blutmehl gesteigert. (STORR's School Agric. Exp. Stat. 5. Jahresber. 1892. 60; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 14—16. Januar.) SACHSSE.

Berthelot, *Erhitzung und freiwillige Entzündung des Heues.* Die Erhitzung des Heues ist zunächst das Resultat von Gärungsprozessen. Ist dann aber die Temperatur so hoch gestiegen, daſs die Fermente selbst dadurch zu Grunde gehen müssen, so wirken rein chemische Prozesse auf die durch die Gärung veränderten Stoffe weiter ein und können unter Umständen eine bis zur Entzündung gesteigerte Temperatur hervorrufen. (C. r. **117**. 1039—40. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

A. Ch. Girard, *Baumblätter als Viehfutter.* Durch Fütterungsversuche an einem Hammel hat Vf. die Verdauungskoeffizienten frischer Blätter von Akazie, Roſskastanie und Ulme ermittelt, wobei ein Vergleich mit Luzerne angestellt wurde, der nicht zum Nachteil der Baumblätter ausfiel. Auch andere Haustiere als das Schaf gewöhnen sich leicht an Fütterung mit Baumblättern, wie Vf. an verschiedenen Beispielen zeigt. Aus zahlreichen Analysen von Weinblättern, die nach der Weinlese reichlich zu haben sind, geht ferner hervor, daſs auch diese ein ziemlich nahrhaftes Futter darstellen. Einsäuern der Baumblätter bedingt einen Verlust an Kohlehydraten und Eiweiſs, von dem ein Teil in Ammoniakverbb. übergeht. Getrocknete Blätter verlieren nichts von ihrem Nährwert, nur lasse man sie beim Trocknen nicht von der Sonne bescheinen, weil sie sonst Aroma verlieren. Vf. analysierte frische Baumblätter und dieselben im getrockneten Zustande nach 2 Jahren, wonach dieselben nichts von ihrem Nährstoffgehalt verloren hatten. Die N-reichsten Blätter hat die Akazie

oder Robinie, eine Leguminose, demnächst die Weide und die Erle, dann fo Maulbeerbaum, Linde, Ulme, Ahorn, Kastanie. Von 21 verschiedenen Blätter wurden nur zwei (Fichtennadeln, Blätter des Schneeballes) vom Wiesenheu an N wert übertroffen, mehr als die Hälfte erschien besser als Heu der Leguminosen. Akazienblätter könnte man sogar mit Pferdebohnen in eine Linie stellen. (Ann agronomiques **18**. 561—94.; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 20—32. Januar.) Sach

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Gowland, *Notiz über gediegenes Kupfer von Yunnan in China.* Eine Pr des Kupfers gelangte an die Münze in Osaka in Japan; das Metall ist sehr rein; enthält 99,946% Cu, 0,028% Fe, 0,026% Ag und ist völlig frei von Au, Pb, As, S Bi, Ni und Co. Die Probe war nicht krystallinisch und mit Cuprit und Malac bedeckt. Es liefs sich nicht in Erfahrung bringen, welcher Art das Vorkommen der Provinz Yunnan ist. (Chem. News **68**. 307.) Bodländer.

Harold Harris, *Notiz über die Kupferminen von Singhbhoom in Indien.* Singhbhoom, Chota-Nagpore in Bengalen findet sich ein kupfererzführender Distr von 80 englischen Meilen Länge. Das Erz kommt in Glimmerschiefern, Chlor schiefern und Speckstein vor und besteht in den unteren Teufen aus Kiesen. Zus. einer Probe war:

Cu	Fe	SiO_2	S	Al_2O_3	P_2O_5	CuO	MgO	Ni + Co	Ag	H
15,50	26,25	21,00	21,50	2,60	3,25	3,50	2,00	1,20	0,004	1,

Günstig ist das Fehlen des Arsens, auffällig der Gehalt an Phosphorsäure an Kobalt und Nickel. Es finden sich im ganzen Gebiet alte Halden, welche weisen, dafs die Eingeborenen zum mindesten die Verhüttung der Oxyde kannt Jetzt ist das Gebiet durch Eisenbahnen aufgeschlossen, und da zwei bis auf 247 F abgeteufte Schächte und Querschläge genügende Mächtigkeit der Lagerstätte ergeb haben, wird dieselbe im gröfseren Umfange abgebaut werden. (J. Soc. Chem. In **12**. 988. London Section. [4/12.* 93.].) Bodländer.

J. Gerstendörfer, *Die Erzgänge von Mies in Böhmen.* Die für diese wesentlic als Quarzgangmassen ausgebildeten Erzlagerstätten festgestellten Mineralien sin Silber, Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Würtzit, Kupferkies, Quarz, Chalcedo Opal, Limonit, Fluorit, Calcit, Dolomit, Aragonit, Cerussit, Barytocalcit, Kupferlas Malachit, Baryt, Anglesit, Gips, Goslarit, Melanterit, Pyromorphit, Miesit, Asbe Thon, Bleiniere. *Gediegen Silber* zwischen Dolomitrhomboedern. — Pseudomorphos von *Pyrit* nach Baryt, Calcit und Bleiglanz. Pyrit in Krystallen, derb oder kugeligen Aggregaten. — *Bleiglanz*, derb und krystallisiert, gestrickt, auch in g tropften Formen. Wie Pyrit als Spiegel auf Harnischen. $\infty O \infty$, O. Silbergeha des Bleiglanzes 0,05—0,2%. *Zinkblende* sehr häufig, meist in Krystallen, auch derb, hell- bis dunkelbraun (∞O, $\frac{3O3}{2}$, $\frac{O}{2}$, selten $\infty O \infty$); Zwillinge nach $\frac{O}{2}$. Kugelige Aggregate auf Bleiglanz, Quarz oder Dolomit. — *Würtzit* in Krusten oder nieriger Aggregaten auf Bleiglanz oder Quarz. — *Kupferkies* selten. — Quarz ist die Hauptmasse der Gänge; drei Generationen zu unterscheiden, in zweiter Generation oft schön krystallisiert. Bildet Pseudomorphosen nach Bleiglanz, nach Calcit, zum Teil hohle Skalenoeder, Umhüllungspseudomorphosen nach Bleiglanz, Baryt, Blende. — *Chalcedon*, selten Pseudomorphosen, vielleicht nach Fluorit. — *Opal* selten. — *Limonit* meist als dünner Überzug. — *Fluorit*, kleine Würfel in Quarz mit Zinkblende und Bleiglanz. — Calcit in Drusen mit Dolomit, Pyrit, Quarz u. Bleiglanz, meist —$^1/_6$R

∞R (oder mR) vorherrschend und sonst noch spitzere oder stumpfere Rhomboeder. — *Dolomit* häufig, meist derb, weifs oder blafsrot, in Bändern zwischen Quarz und Thonschiefer, auf Hohlräumen in Krystallen, Rhomboeder mit gekrümmten Flächen, als Überzug auf Quarz, Bleiglanz, Weifsbleierz. — *Aragonit*, als sogen. Eisenblüte, selten. — *Cerussit*, an Bleiglanz gebunden, häufig, in zwei Generationen, einer älteren in grofsen Krystallen auf Bleiglanz und Quarz, und einer jüngeren Generation in feinen, nadelförmigen Krystallen vorwiegend auf Quarz, Pyromorphit, Limonit. Es wird unterschieden ein säulenförmiger Habitus mit ∞P, 0P oder ∞P, P, 0P oder mit ∞P$\breve{\infty}$ und ein pyramidaler oder domatischer Habitus mit P, 2P$\breve{\infty}$, einer hexagonalen Pyramide ähnlich (Drillingsverwachsungen?). — *Barytocalcit*, in Pseudomorphosen von Quarz und Baryt nach diesem in Büscheln der Form +P, ∞P3, unverändertes Mineral nicht sicher erwiesen. — *Kupferlasur*, selten, Anflug und in Quarz. — *Malachit* spärlich. — *Baryt* recht häufig, gewöhnlich auf Quarz, doch auch auf anderer Unterlage. Häufigste Kombination: ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{2}$, P$\breve{\infty}$, oft mit Bleiglanz und Pyrit besetzt, und überkrustet Calcit, Quarz, Pyromorphit und Bleiglanz; auch in konzentrisch-schaligen, radialfaserigen Aggregaten. — *Anglesit* selten u. fraglich. — *Gips*, büschelförmige Aggregate der Form ∞P∞, ∞P, —P auf Thonschiefer u. Bleiglanz, gelegentlich. — *Goslarit*, weifser Beschlag auf Zinkblende oder Quarz. — *Melanterit*, aus Schwefelkies hervorgegangen. — *Pyromorphit*, grün, früher zeitweise häufig, prismatischer Habitus, auch in braunen, grofsen Krystallen auf Quarz und Bleiglanz, ferner tropfsteinartig in bis armstarken Zapfen. — *Miesit*, auf Quarz, Bleiglanz oder Cerussit, meist braune, kugelige Aggregate oder tropfsteinartig, auch in Perimorphosen nach Cerussit. — *Asbest* in Drusenräumen in Form feinfaseriger Aggregate. Für die Paragenesis ergab sich: 1. Periode. Quarz, Dolomit, Bleiglanz, Blende, Baryt, Pyromorphit, Pyrit. — 2. Quarz, Bleischweif, Cerussit, Calcit, Baryt, Pyromorphit, Miesit, Dolomit, Fluorit, Chalcedon, Pyrit, Bleiglanz, Blende. 3. Baryt, Cerussit, Barytocalcit, Asbest, Pyrit. 4. Baryt, Malachit, Kupferlasur, Dolomit, Würtzit, Quarz, Cerussit, Pyromorphit, Limonit. 4. Pyromorphit, Thon, Goslarit, Melanterit. (Sitzungsber. math. naturw. Kl. k. Ak. d. Wiss. **99**. 422—65.; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 10—13. Ref. Brauns.) Sauer.

G. Bodländer, *Die Zusammensetzung des Meliliths*. Der Umstand, dafs bisher für die Zus. des Meliliths eine einheitliche Formel nicht aufgestellt werden konnte, veranlafste den Vf., neue Analysen an möglichst gutem Material der Somma auszuführen, um auch gleichzeitig einmal exakt festzustellen, in welcher Oxydationsform das Eisen vorhanden sei. Das von drei verschiedenen Stufen herrührende Material wurde sorgfältig von einer dünnen Verwitterungsrinde und durch Schwebenlassen des gröblichen Pulvers in Methylenjodid von einem gewissen kleineren, mit Augit verwachsenem Anthreil befreit, so dafs man gewifs war, nur vollständig frische u. reine Substanz zu analysieren. Diese ergab, nach den drei Stufen gesondert untersucht, die folgenden Werte, im Mittel Nr. 4:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	41,47	9,59	4,81	33,38	6,00	1,45	3,46	—
2.	41,46	10,60	4,65	33,37	5,50	1,27	3,48	—
3.	41,09	10,93	3,40	34,78	5,87	0,68	3,40	0,24
4.	41,34	10,37	4,29	33,84	5,79	1,13	3,45	0,08.

Dem schon äufserlich von etwas von einander abweichenden Habitus der drei Stufen entsprechen auch gewisse chemische Differenzen, die bei Nr. 3 am deutlichsten hervortreten. Aus den Molekularverhältnissen ergiebt sich die überraschende Beziehung, dafs Summe SiO_2 + Sesquioxyde = Summe der Monoxyde ist, das heifst mit anderen Worten, dieser Melilith stellt ein Metasilikat dar, in welchem das Aluminat ($R^{II}O$, $R^{III}_2O_3$) isomorph beigemischt ist. Eine Revision aller besseren

Melilithanalysen von natürlichen Vorkommnissen oder Schmelzmassen herrührend, mit bezug auf das Verhältnis SiO_2, R_2O_3, RO ergab im allgemeinen, dafs für alle optisch negativen Melilithe, welche die natürlichen Vorkommen vom Capo di Bove, Vesuv und Hochbohl, sowie einige Hochofenschlacken von La Providence u. Dudley begreifen, das oben festgestellte Verhältnis gilt, während für die optisch-positiven Melilithe, die bisher analysiert, sämtlich Schlacken angehören —, für die natürlichen optisch-positiven Melilithe aus dem Basalte von Hamm und der Schreckensteiner fehlen noch Analysen — sehr genau das Metasilikatverhältnis zwischen SiO_2 u. RO herzustellen ist, wenn man der Säure $Al_2O_3 = 3RO$ zuweist, d. h. es müfsten demnach die optisch-positiven Melilithe bestehen aus einer isomorphen Mischung von SiO_2, RO mit dem Aluminat: R_2O_3, 3RO, worin nur störend wäre, dafs die rationelle Formel dieses Aluminates eher auf ein Orthosilikat als Metasilikat pafst.

Diese Interpretation der Analysen stimmt natürlich gar nicht zu der von VOIGT vertretenen Auffassung über die Zus. der Melilith-Gehlenit-Mineralien, nach welcher man im Melilith eine isomorphe Mischung von Gehlenit: $2SiO_2$, R_2O_3, 3RO, und einem hypothetischen Silikate, Ackermannit: $3SiO_2$, 4RO, zu erblicken hätte. Träfe dieses zu, so müfsten auf Grund des Verhältnisses $SiO_2 : RO$ = 1,5 im Gehlenit, = 1,33 im Ackermannit, in allen Melilithen diese Werte zwischen 1,5 u. 1,33 liegen, dies trifft aber, wie der Vf. an seinen Berechnungen zeigt, keineswegs zu, da die Schwankungen von 0,95 bis zu 2,00 gehen. Nach alledem läfst sich nicht leugnen, dafs mit vorstehenden Unterss. des Vfs. in das Gewirr der Analysen der Melilithgruppe Klarheit zu kommen scheint, zumal man ja auch das andere Hauptglied der Gruppe, den Gehlenit, ungezwungen als isomorphe Mischung von SiO_2, RO mit mit R_2O_3, RO auffassen kann. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 15—21.) SAUER.

H. v. Post, *Bemerkungen über die Entstehung der Gellivaraerze.* Vf. bringt die Eisenerzlagerstätten des Gouvernements Norbotten mit den Gabbroeruptivmassen in Verbindung u. spricht jenen wie diesen eruptive Entstehung zu. Die gneifsartige Struktur des die Erze führenden Gesteines ist sekundär und durch Gebirgsdruck zu erklären. Die gegenwärtig linsenförmigen Erzkörper sind demgemäfs Schlieren; charakteristisch für ihre Zus. ist Vergesellschaftung folgender Mineralien auf der Lagerstätte: Apatit, Titanmineralien u. Hornblende als Gangart, mit untergeordnetem Korund, Desmin und Fluorit. Die Erzlinsen bestehen in der Mitte aus Eisenglanz, an den Rändern aus Magneteisen, sie sind durchsetzt von zahlreichen Granit- und Pegmatitgängen. (Geol. Fören i. Stockh. Förhandl. **12**. 491; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 19—20. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

G. Nordenskjöld, *Über Mineralien von Drusenort bei Taberg in Wermland.* 1. *Pholidolit* (**90**. II. 836). 2. *Granat*, rotbraun, doppelbrechend mit Dodekaederstruktur. 3. *Diopsid*, SiO_2 53,71, CaO 25,09, FeO 2,94, MnO 0,20, MgO 15,67, Al_2O_3 0,40, Fe_2O_3 0,88, Glühverl. 0,30, Summe 99,19. Auslöschungsschiefe auf $\infty P\infty$ 41° 24′. Flächen: 0P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\infty$, $\infty P5$, ∞P, $\infty P\bar{3}$, ∞O, $\infty P3$, $\infty P5$, $\pm P$, 2P, $P\breve{\infty}$. 4. *Epidot*, dunkelgrüne bis schwarze Krystalle. Kombination angegeben. 5. *Apatit*, schwachvioletter Krystall mit pyramidal-hemiëdrischer Ausbildung, ∞P, $\infty P2$, P, 2P, 2P2, r, π. 6. *Titanit*, tafelförmiger Zwilling. 7. *Magnetit* in häufigen mkr. Oktaedern, dazu Calcit, Bleiglanz, Chlorit. (Geol. Fören. i. Stock. Förhdl. **12**. 348; Jahrb. f. Mineral 1893. I. 20—21. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

P. Jeremjeff, *Über einige Mineralien des südlichen Urals.* Einige der hier neuerdings gefundenen Mineralien zeichnen sich durch ungewöhnliche Dimensionen, schöne und zum Teil komplizierte Formentwickelung aus; so wurden Brookitkrystalle bekannt 2,25 cm lang, 1,25 cm breit, 0,3 cm dick (aus den Goldwäschen von Aklianak) mit der seltenen Brachypyramide $^1/_2P\breve{2}$. (Mineral. Ges. St. Petersb. **26**. 427; Jahrb. f. Mineral 1893. I. 21—22. Ref. BAUER.) SAUER.

P. Jeremjeff, *Über Pseudomorphosen von Quarz, nach Kalkspat von der Grube Nikolajewsk im Ural.* Von 5—10 mm Länge, in der Richtung der Seitenkanten von lebhaftem Glanz, Form: $-{}^1/_2$R, +R, ∞R, drusig auf Quarz, der mit Rotkupfererztrümmern durchsetzt ist. (Mineral. Ges. St. Petersb. **26**. 419; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 26. Ref. BAUER.) SAUER.

P. Jeremjeff, *Über Linarithkrystalle der Blei- und Silbergrube Bisch-Tscheku (Semipalatinsk).* Stengelig-strahlige Aggregate, unvollkommen ausgebildeter und in der Richtung der Orthodiagonale verlängerter Krystall mit ∞P∞, ±P∞, 0P, ${}^3/_2$P∞. Auf körnig-krystallinem Quarz derselben Grube sitzen Nadelbüschel von Malachit u. Zwillinge von Weifsbleierz nach dem gewöhnlichen Gesetz. (Schrift. Russ. Mineral. Ges. St. Petersb. **26**. 460—61.; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 40. Ref. BAUER.) SAUER.

P. Jeremjeff, *Über die Bittersalzkrystalle einiger Salzseen des Gouvernements Astrachan.* Unabhängig von der verschiedenen Zus. des W. der Seen, denen sie entnommen, zeigen die Krystalle übereinstimmenden, kurz prismatischen Habitus, bald in einzelnen terminal entwickelten Individuen (0,4—4 cm lang, 0,5—2 cm dick), oder zu unregelmäfsigen Gruppen vereinigt, und zum Teil recht schöne Drusen bildend. Ihre Form wird gebildet von den Flächen ∞P, $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}$, untergeordnet tritt hinzu: ∞P$\bar{2}$ (neu), ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$ (an künstlichen Krystallen beobachtet). (Schrift. Russ. Mineral. Ges. St. Petersb. **26**. 465—67.; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 40. Ref. BAUER.) SAUER.

Aganonof, *Boracit als optisch anormaler Krystall.* Untersucht wurden Krystalle von Lüneburg, Stafsfurt und Westeregeln mit folgenden Resultaten: 1. Auf die Krystalle findet das Schema von MALLARD (1876) Anwendung. 2. Der Lüneburger Boracit ist von radienartig nach den Ecken und Flächen des Granatoëders verlaufenden Fasern durchzogen. 3. Die beiden KLEIN'schen Typen sind nicht beobachtet worden. 4. Es ist unzulässig die optischen Erscheinungen an Gelatineplatten mit den optischen Anomalien des Boracites zu vergleichen. (Bibl. géol. Russie **6**. 83; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 28. Ref. BAUER.) SAUER.

L. Busatti, *Über ein neues Beryllvorkommen von Elba.* Die Krystalle wurden auf kleinen Spalten stark zersetzten Lithionitgranites bei St. Illarione zusammen mit Quarz und Feldspat gefunden, sind in der Hauptaxe verkürzt, also in Form hexagonaler Tafeln entwickelt, aus Subindividuen parallel verwachsen, grün, bläulichgrün, auch blau wie Aquamarin gefärbt, Farben zuweilen schraubenförmig parallel mit der Basis abwechselnd. Platten ∥ Basis zeigen optische Anomalien; parallel zur Hauptaxe ∥ c blau, ⊥ c meergrün, H. 8, D. 2,73. (Proc. verb. d. Soc. tosc. d. Sc. nat. 1891. 4 S.; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 32. Ref. BAUER.) SAUER.

G. Nordenström, *Ein Fund von Allanit (Cerin) bei Gyttorp im Bergreviere Nora.* Das Cermineral, dessen Analyse etwas über 20% Ceroxyde gab, bildet feinkörnige bis dichte linsenförmige Massen, von grobblätterigem Glimmer begleitet in stark gefaltetem Granulit in Mächtigkeiten von 0,4 m bis 1 m Länge auftretend. Wo das Mineral in Glimmer eingewachsen distinkte Krystalle bildet, sind sie wie bei Epidot nach der Orthoaxe gestreckt und begrenzt von 0P, ∞P∞, P$\bar{\infty}$ und in den Winkelverhältnissen überhaupt genau mit Epidot übereinstimmend. Pleochroism. stark: a = lichtgrüngrau > b (grünlichbraun rotbraun > c (braungrün). Ebene der optischen Axen ∞P∞, c : a = 46—47° im spitzen Winkel β. Zwilling nach ∞P∞ nicht selten. (Geol. Fören i. Stockh. Förhdl. **12**. 540; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 32—33. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

P. Jeremjeff, *Über Vesuviankrystalle aus den Goldsanden des Landes der Orenburgischen Kosaken.* Näherer Fundort das Gebiet zwischen Sanarka und Kamenka,

Form: ∞P, 3P3, P, 2P2, selten 0P vorherrschend, im Goldlager Mariinsky (Kamen… zuweilen fast farblos, wasserhell. (Mineral. Ges. St.-Pet. **26**. 407—8; Jahrb. f. Min… 1893. I. 33. Ref. BAUER.) SAUER.

P. Zamiatschensky, *Mineralogische Natur und Entstehung des Palygorskit.* D… Mineral findet sich an verschiedenen Orten permischer und tartarischer Kalk- … Gipslager, scheint dem Asbest nahe zu stehen und wurde mehrfach analysiert. D… vorstehende letzte Unters. lieferte eine ähnliche Zus. wie frühere; mikroskopisch w… Beimischung von Calcitkörnchen nachgewiesen (demgemäfs sind 6,92% für CaO… und sicherlich auch ein grofser Teil des H_2O als hygrosk. W. in Abzug zu bring… Ref. SAUER.) SiO_2 44,4; Al_2O_3 13,93; MgO 8,30; CaO 10,52; H_2O 19,68; CO_2 3,1… (Bibl. géol. Russie **6**. (188). 90; Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 33—34. Ref. BAUER.) SAU…

G. Lösstrand, *Das Vorkommen von Apatit im Gouvernement Norbotten, … glichen mit jenem in Norwegen.* Das Auffinden von Skapolith im Gabbro … Gellivara veranlafste auf Grund der häufigen Assoziation desselben mit Apatit … Norwegen, auch hier nach Apatit zu suchen, welchen man in der That auffand. D… Gesetzmäfsige in der Verbreitung des Apatits in Norwegen ist durch folgendes V… halten ausgedrückt: Apatit findet sich im Gabbro oder in der Nähe desselben, … reichlichsten im Olivingabbro, wo gleichzeitig ein höherer Apatitgehalt in der … gleitenden Urformation sich geltend macht, und ein Kontakt mit Hornblendeschief… vorhanden ist. Anzeichen sind ferner häufige, an Plagioklas reiche Pegmatitgä… im Gabbro, die charakteristischen Begleitmineralien der Apatitlagerstätten: Tita… mineralien, Hornblende, Enstatit, Glimmer, Skapolith, Epidot, Turmalin. So g… analog sind auch Verbandverhältnisse und Paragenese bei Gellivara. Apatit st… sich hier ein in Hornblendegneifs, Hornblendeschiefer und skapolithführendem Hor… blendegabbro; die genannten Mineralien begleiten ihn, Titaneisen konzentriert sich … Klumpen bis 0,5 m Gröfse; apatitreiche Gänge gehen ganz allmählich in Pegma… über. In diesem ersetzen sich Plagioklas und Skapolith, welcher letztere in Krystal… bis zu 20 cm Länge und 3 cm Dicke ausgebildet und, wie scheint, aus Plagiokl… hervorgegangen ist. (Geol. Fören. i. Stockh. Förhandl. **12**. 145; Jahrb. f. Mine… 1893. I. 36—38. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

Lodin, *Über den Ursprung der Galmeilager.* Vf. läfst die Galmeilager aus Zink… blende entstehen durch Wechselwirkung u. Vermittelung von Zinksulfat mit Calcium… carbonat. Zinkblende oxydiert sich schneller und leichter, als Bleiglanz, etwas lang… samer als Pyrit zu Sulfat, verdünnte Lsg. von $ZnSO_4$ wirkt zwar bei gewöhnliche… Temperatur nicht auf $CaCO_3$, doch wird aus konz. Lsgg. bei Überschufs von CaCO… das Zinkhydrocarbonat gefällt. Auf welchen Vorgängen aber die wasserfreie Ab… scheidung des Zinkcarbonats und seine enge Vergesellschaftung mit Kieselzink… beruht, ist nicht erörtert. (Bull. soc. géol. de France **19**. 783—93; Jahrb. f. Miner… 1893. 80. Ref. BEHRENS.) SAUER.

J. W. Retgers, *Über krystalline Schiefer, insbesondere Glaukophanschiefer u… Eruptivgesteine im südlichen Borneo.* Diesen von J. A. HOOZE bei seinen geol… gischen Aufnahmen gesammelten Schiefern ist ein nie fehlender Epidotgehalt eig… sie sind daher eigentliche Amphibolepidotschiefer, welche aus smaragditartiger Hor… blende, aus ganz lichtem Aktinolith, aus Glaukophan u. blaurotem Granat bestehe… Mit Glaukophan ist der Smaragdit derart verwachsen, dafs ein Säulchen zur Hälf… aus der einen, zum Teil aus der anderen Hornblende bestehen kann, ähnliche Be… ziehungen bestehen zwischen Smaragdit und Aktinolith. Accessorisch treten in dies… Schiefern, die vielfach Spuren starken Druckes aufweisen, noch auf: Quarz, Orthokla… Muskovit, Chlorit, braunroter Rutil, Zirkon, Titanit, Magnetit, Ilmenit, Eisenglan… Als Glieder dieser Schieferformation beteiligen sich: Quarzite und Glimmerschiefer,

spärlich Kalk- und Chloritschiefer. Bemerkenswert für erstere ist die Führung von stark zerfressen erscheinenden Andalusiten (anscheinend vom Habitus aus den Kontaktschiefern. D. Ref.), von Sillimanitbüscheln, Rutil, Zirkon, Turmalin, Eisenglanz.

Die unters. Eruptivgesteine gehören zur Gruppe der Porphyrite-Andesite, ihr Alter ist wohl cretaceïsch bis tertiär; Vf. nennt sie trotz ihres zum Teil sehr frischen Aussehens Porphyrite und stellte das Vorkommen von Hornblende-, Augit-, Biotit-Hornblende- und Quarz-Augit-Porphyriten fest. Der Quarz in letzteren bildet Dihexaëder, in den basischen Abänderungen findet sich stellenweise etwas rhombischer Pyroxen, bezeichnender Weise fehlt allen der Olivin. Mit genannten Effusivgesteinen scheinen brecciöse Tuffe reichlichst verknüpft zu sein. Der altkrystalline Untergrund besteht ebenfalls aus Eruptivmassen, aus Dioriten, Augit-Dioriten, Quarzdioriten, Gabbro (mit Diallag oder gewöhnlichem Augit) und Hypersthenïten. Der Gabbro geht in Olivingabbro und weiter in Peridotite über, welche häufig und auffallend frisch sind. Diese gliedern sich wieder in Diallag-, Hypersthen- oder Enstatitperidotite. Tritt auch noch der Olivin zurück, so entsteht reiner Augitfels. Da die Peridotite als fast nur aus Mg-Silikat bestehende Gesteine zur Serpentinbildung geeignet sind, so erklärt sich das reichliche Vorkommen von Serpentinen in Süd-Borneo, die offenbar aus jenen Peridotiten entstanden. Granite wie Gneiſse scheinen gänzlich zu fehlen. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 39—43.) SAUER.

Aisinmann, *Über die Hypothesen der Erdölbildung.* Der Vortragende bespricht mehrere Hypothesen über die Entstehung des Erdöles; merkwürdigermeise ist zwar der Name ENGLER's in der Einleitung genannt, dessen Hypothese aber nicht erwähnt. (Z. angew. Ch. 1893. 738—43. Hamburger Bezirksverein. [27/9.* 93.].) BODLÄNDER.

C. A. Mitchell, *Analyse des Wassers vom Zem-Zem-Brunnen in Mekka.* Als „Brunnen der Hagar" wird eine Quelle in Mekka verehrt, und jeder Mekkapilger trinkt von dem W. und nimmt damit die religiösen Waschungen vor. Der dabei herrschenden Unsauberkeit entspricht ein groſser Gehalt an Chlor und Albuminoidstickstoff, der in einer vor 40 Jahren entnommenen und seitdem dicht verschlossenen Probe des W. gefunden wurde. Die übrige Analyse bot nichts bemerkenswertes. Das W. war infolge der langen Aufbewahrung vollständig frei von Mikroorganismen. (London Chem. Soc. [7/12.* 93.]; Chem. News **68**. 303. 22/12. 93.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Huguet, *Urine. Messung ihrer Acidität.* Vf. hält es nicht für nötig, schwächere Lagg., als die Normalalkalilsgg. es sind, zur Bestimmung der Acidität der Urine (50 ccm) anzuwenden; selbst beim Gebrauch des sehr empfindlichen Lackmuspapieres erhält man dann übereinstimmende Resultate.

Zurückkommend auf die Arbeit von BLAREZ, welcher die Unmöglichkeit der genauen alkalimetrischen Ermittelung der Acidität von organ. Fll. bei Ggw. von Phosphaten betonte, hat Vf. weitere Verss. angestellt, welche ihm zeigten, daſs einmal ein Phenolphtaleïnpapier, welches mit einer 1%ig. Lsg. Phenolphtaleïn imprägniert war, sehr empfindlich sowohl alkalischen, als auch erdalkalischen Basen gegenüber sich erwies; dann, daſs die Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns abhängt von der Temperatur, so zwar, daſs sie steigt mit letzterer. Lackmus giebt in der Wärme und Kälte konstante Resultate sowohl bei der Alkalimetrie, als auch bei der Acidimetrie. Die Ergebnisse mit Phenolphtaleïn waren verschieden von denjenigen mit Lackmus; indessen gab die durch Phosphors. bedingte Acidität bei Ggw. von Alkalien den gleichen Anschlag bei Lackmus u. Phenolphtaleïn, wogegen der gröſste Teil der organ. Basen keinen Einfluſs auf letzteres ausübte. Als Indikator empfiehlt Vf. aus diesem Grunde

nur das Lackmuspapier für die Bestimmung der Acidität des Harnes; man soll sie sowohl das blaue, als rote verwenden. Ferner soll man acidimetrisch und in der Kälte arbeiten und schliefslich das Resultat in Kubikzentimetern Normalalkali ausdrücken. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 20—24. 1/1.) PROSKAUER.

A. Streng, *Mikrochemische Notizen.* 1. *Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak* beruht auf Austreiben des Ammoniak durch Kali- oder Natronhydrat, indem man dieses auf dem Objektträger in einem Tropfen zu der betr. Lsg. zufliefsen läfst, nahe dabei einen gesonderten Tropfen $PtCl_4$ aufbringt und das Ganze schnell mit einem kleinen Uhrgläschen zudeckt. Dann vollzieht sich unter Einfluſs der Ammoniakdämpfe im $PtCl_4$-Tropfen bald die bekannte Reaktion. — 2. *Mikrochemische Fällung mit H_2S.* Die Anordnung ist folgende: In der Nähe eines Tropfens der zu fällenden Fl., welch letztere durch ein mit niedrigen Korkfüfschen versehenes sehr kleines Deckgläschen überdacht wird, um den Tropfen vor direktem Anspritzen zu schützen, wird ein Tropfen von konz. Na_2S aufgebracht und das Ganze mit einem Uhrgläschen zugedeckt. Der Aufsenrand des Uhrgläschens wird mit einigen Tropfen HCl geschlossen und dasselbe so lange auf dem Objektträger verschoben, bis die HCl in den Na_2S-Tropfen gelangt, wodurch die H_2S-Entwickelung in dem Abschlufsraume beginnt. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 49—50.) SAUER.

G. Denigès, *Allgemeine Methode zur maſsanalytischen Bestimmung des Silbers.* Wenn man zu alkalifreiem Cyankalium Silbernitrat setzt, so bildet sich nach LIEBIG ein Doppelcyanid nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + 2KCy = AgCy.KCy + KNO_3.$$

Ein geringer Überschufs der Silberlsg. zeigt sich dabei durch eine Trübung durch unl. Cyansilber. Dieselbe Rk. vollzieht sich auch nach dem Vf. sehr leicht in Gegenwart von freiem Ammoniak, wobei man das Ende der Reaktion erkennen kann, wenn man als Indikator etwas Jodkalium zusetzt, das mit dem Überschufs des Silbersalzes in Ammoniak unl. Jodsilber bildet. Selbst sehr beträchtliche Schwankungen in dem zugesetzten Ammoniak, Ggw. von freiem Kali oder Natron oder von Carbonaten, Chloriden, Bromiden u. Phosphaten sind auf die Menge des verbrauchten Silbers ohne Einfluſs, so daſs man ein Verf. zur bequemen Bestimmung freier oder gebundener Cyanwasserstoffsäure hat. Umgekehrt kann man aber auch durch gleichzeitige Anwendung von Ammoniak und einer titrierten Cyankaliumlsg. jede Silberverb., einerlei ob in W. unl. oder l., bestimmen, denn alle Ag-Verbb. sind l. in KCy oder NH_3. Eine 1%ige KCy-Lsg., wie sie Vf. verwendet ist übrigens merkwürdig haltbar und diese Haltbarkeit wird noch vermehrt durch die Ggw. eines Alkaliüberschusses.

Man l. die zu bestimmende Silberverb. in Ammoniak, oder man l. sie, wie z. B. das Phosphat, Arseniat, Chromat, Sulfid, in Salpetersäure auf und übersättigt dann mit Ammoniak, oder man verwendet endlich zur Lsg. sowohl Ammoniak als auch gleichzeitig die titrierte Cyankaliumlsg. Sobald dann die Lsg. vollständig, und ein kleiner Überschufs von Ammoniak (5—10 ccm) u. Cyankalium vorhanden ist, titriert man mit ein Zehntel normaler Silberlsg. das nicht verbrauchte Cyankalium zurück, nachdem man etwas Jodkalium als Indikator hinzugesetzt hat. (C. r. **117**. 1078—80. [26/12.* 93.].) SACHSE.

Ruizand, *Einwirkung des Natriumsuperoxyds auf die natürlichen u. künstlichen Farbstoffe des Weines.* Weine verschiedenen Ursprunges wurden mit Na_2O_2 behandelt, wobei sich je nach dem Säuregehalt der Prodd. eine mehr oder weniger intensive Sauerstoffentwicklung vollzog und die Farbe durch Braun u. Gelblich, endlich ins leicht Gelbe überging: der Farbstoff des Weines wurde also zerstört. Es entstand ferner ein Nd., welcher sich in wenig Säure schnell löste. 5 ccm Wein wurden durch 0,25 g Na_2O_2 bereits nach 5 Minuten, mit 0,20 g Na_2O_2 nach 15 Minuten, mit 0,10 g

Na_2O_2 nach 30 Min., mit 0,05 g Na_2O_2 nach 2 Stunden und mittels 0,005 g Na_2O_2 erst nach 8 Tagen entfärbt. Ggw. von HCl beschleunigt die Entfärbung ganz wesentlich. Verss. mit dem nach dem Verf. HYGOUNENQ dargestellten Önolin, gelöst in A., der mit Weinsteinsäure angesäuert war, lieferten die gleichen Resultate. Die Unterss. wurden dann auf das Rosanilin u. einige Sulfoverbb. desselben ausgedehnt, ferner auch auf einzelne zur Weinfärbung angewendete Azofarbstoffe und schliefslich noch auf Methylenblau, Azoflavingelb, β-Naphtolgelb und Safranine. Die Derivate des Rosanilins werden durch das Natriumsuperoxyd entfärbt, die Färbung tritt jedoch nach Neutralisation des Alkalis durch Säure wieder ein. Mithin kann man das Präparat zum Nachweis von Fuchsin im Weine anwenden: 5 ccm Wein werden mit 10 bis 15 cg Na_2O_2 20 Minuten lang in Berührung gelassen, worauf man leicht mit Essigsäure ansäuert. Bleibt der Wein entfärbt, so enthält er keine Teerfarbstoffe, tritt aber wieder eine Färbung ein, so rührt die Färbung des Weines von Rosanilinderivaten her. Das Natriumsuperoxyd ist aber nicht verwendbar zum Nachweise vegetabilischer Farbstoffe im Weine, da letztere sich wie das Önolin bei der geschilderten Rk. verhalten. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 17—19. 1/1.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Blausäure u. des destillierten Kirschlorbeerwassers*. Die bisherigen Methoden der Blausäurebestimmung, namentlich im Kirschlorbeerwasser, sind mit mehr oder minder grofsen Fehlerquellen behaftet, die man vermeidet, wenn man die Titrierung mit Höllensteinlsg. bei ammoniakal. Rk. und Ggw. von Jodkalium als Indikator vornimmt. Bei dieser Modifikation fällt auch der Fehler weg, den man begeht, sobald man die Blausäure durch Alkali abstumpft und bei einem Überschusse des letzteren nach LIEBIG titriert. Man nimmt 100 ccm Kirschlorbeerwasser, versetzt es mit 10 ccm Ammoniak und klärt sie, falls sich die Mischung durch Bildung von Hydrobenzamid trübt, durch Schütteln mit 5 ccm Alkohol. Darauf fügt man einige Tropfen 20%iger Jodkaliumlsg. oder einen Krystall von KJ hinzu u. titriert mit $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg., bis ein Tropfen davon eine bleibende Trübung erzeugt. Jeder Kubikzentimeter Höllensteinlsg. entspricht 0,0054 g CNH. Bedient man sich einer Silberlsg. mit 31,49 g $AgNO_3$ im Liter, so ergeben sich direkt die Milligramme Blausäure in 100 ccm des destillierten W.

Ebenso verfährt man auch bei der mafsanalytischen Bestimmung der offizinellen Blausäure oder der nach dem Verf. von CLAREK aus Kaliumcyanid und Weinsteinsäure hergestellten, nur dafs man dann entsprechend weniger Material für die Unters. nimmt. Enthält ein Kaliumcyanid Sulfide, so löst man 1 g in 100 ccm Wasser und 25 ccm NH_3, versetzt mit 10 ccm einer 10%igen $ZnSO_4$-Lsg. und verd. das Ganze mit destilliertem W. auf 500 ccm. Nach dem Absitzen des gebildeten Zinksulfids werden 100 ccm der Fl. in der oben angegebenen Weise titriert. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 10—15. 1/1.) PROSKAUER.

W. P. Dreaper, *Bestimmung von Alizarin und verwandten Farbstoffen*. Man führt diese Bestimmung meist durch Probefärben verschiedener gebeizter Stoffe unter bestimmten Bedingungen aus und vergleicht den erhaltenen Farbenton mit dem von Normalproben. Der Vf. wendet die (**93**. II. 168) zur Bestimmung von Gerb- und Gallussäure vorgeschlagene Kupfermethode zur direkten Titrierung der adjektiven Farbstoffe an. Eine Normallösung von Kupfersulfat läfst man zu einer schwach sauren Lsg. oder Suspension des Farbstoffes in Natriumacetatlsg., welche etwa 1 g Bariumsulfat enthält, fliefsen, während die Lsg. kochend erhalten wird. Die Endreaktion wird ausgeführt, indem man einen Tropfen der Fl. auf Filtrierpapier bringt und die Rückseite des Papieres mit Ferrocyankalium prüft. Die in zwei Versuchen mit demselben Farbstoff erhaltenen Zahlen zeigen ziemliche Übereinstimmung. Die erhaltenen Werte können nur zur Vergleichung verschiedener Präparate desselben Farbstoffes dienen. Zu Alizarinrot S und SSS, sowie zu Diaminrot F mufs Chlor-

barium zugefügt werden, damit sich der Kupferlack bilden kann. Die Probe kann auch zweckmäfsig zur Ermittelung der zum Beizen anzuwendenden Mengen dienen, indem man die dem Kupferoxyd äquivalenten Mengen der Beizmittel berechnet. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 977—79. London. Section. [6/11.* 93.].) BODLÄNDER.

Giovanni Rota, *Neue Methode zur Untersuchung künstlicher Farbstoffe.* Als Hilfsmittel zur Untersuchung wendet Verfasser Zinnchlorür u. Salzsäure an, wodurch die Farbstoffe zunächst in zwei Klassen zerlegt werden, in solche, die dadurch reduziert werden, und in solche, die nicht reduziert werden. Zu den reduzierbaren gehören die Nitro-, Nitroso-, Azo- und die Chinonimid- oder vom Diphenylamin abstammenden Farbstoffe (Thioazine, Oxyazine, Induline, Eurhodine, Safranine), zu den nicht reduzierbaren gehören die Farbstoffe des Akridins, aus den Amidderivaten des Diphenyl- und Triphenylmethans, die Rhodamine, die Farbstoffe des Thiobenzenyls, die Aurine, Phtaleïne, die Derivate des Anthrachinons. Diese beiden Hauptgruppen lassen sich dann wieder in je zwei Unterabteilungen teilen, u. zwar, was die Gruppe der reduzierbaren Farbstoffe anlangt, in solche, die mit Eisenchlorid oder Kali nicht wieder die ursprüngliche Färbung annehmen (Nitro-, Nitroso- und Azofarbstoffe) und in solche, die mit diesen Reagenzien die ursprüngliche Färbung wieder erhalten (die anderen oben genannten Farbstoffe derselben Hauptgruppe). Die nicht reduzierbaren Farbstoffe lassen sich nach ihrem Verhalten gegen Kali in zwei Unterabteilungen bringen, solche, die mit Kali entfärbt und gefällt werden, und solche, die sich mit Kali stark färben und nicht gefällt werden (Phtaleïne, Aurine, Derivate des Anthrachinons). Des weiteren giebt Vf. dann noch Spezialreaktionen für die einzelnen Farbstoffe an. (Sep. v. Vf. Roma 1893. 1—18.) SACHSSE.

Adolf Lieben, *Über Bestimmung von Ameisensäure.* Ameisensäure kann durch Oxydation mit Permanganat bestimmt werden, wenn andere durch dieses Mittel oxydierbare Substanzen abwesend sind. Die Oxydation in saurer Lsg. erweist sich als nicht praktisch; um zu guten Resultaten zu kommen, mufs die Rk. nach der Gleichung: $3KHCO_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2K_2CO_3 + KHCO_3 + H_2O$ geleitet werden. Man arbeitet bei einer solchen Bestimmung zweckmäfsig mit erwärmten Lsgg., da sich in solchen der Braunstein schneller absetzt und so die Farbe der über stehenden Fl. rascher zu erkennen ist. Gegen Ende der Titration verschwindet die Farbe des Permanganats nicht alsogleich, es ist also abzuwarten, ob die Farbe längere Zeit beständig bleibt. Ein Zusatz von mehr oder weniger Soda ist für die Titration ohne Bedeutung. — Sind neben der Ameisensäure oxydierbare Substanzen vorhanden, so kann die Bestimmung der Ameisensäure nach SKALA auf die Reduktion des Merkurichlorids zu Merkurochlorid gegründet werden: $KHCO_2 + 2HgCl_2 = 2HgCl + KCl + HCl + CO_2$. Bei dieser Bestimmung kommt man aber nur dann zu befriedigenden Resultaten, wenn die genau neutralisierte Säure mit dem 50-fachen Gewicht Merkurichlorid sechs bis acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. (Monatshefte f. Chemie **14**. 746—54. 29/12. [30/11.*] 93.) FROMM.

J. Perl, *Über die Bestimmung des Terpentinöls im Alkohol.* Dieselbe beruht auf dem Umstande, dafs terpentinhaltiger A. sich mit umsomehr W. ohne Trübung mischen läfst, je weniger Terpentinöl er enthält. Für 5 ccm eines 98%igen A. mit 0,5% Terpentinöl wurden beispielsweise 4,15 ccm W. und für ebensoviel eines A. mit 0,25% Terpentinöl 5,25% W. verbraucht. Ein Mehr von 1,1 ccm W. entspricht also einem Minus von 0,25% Terpentinöl. Zu berücksichtigen ist natürlich auch der Wassergehalt des terpentinhaltigen A., und wird derselbe am besten für alle Analysen zuerst auf einen gleichen Grad gebracht durch Zusatz von A. oder W. Vf. benutzte seine Methode, um zu konstatieren, ob aus mit Terpentinöl denaturiertem A. durch Destillation über gebranntem Kalk das Denaturierungsmittel entfernt werden könne. Es zeigte sich, dafs dies nicht der Fall war. (Chem.-Ztg. **17**. 1851. 16/12. 93.) MUHLERT.

W. F. Keating Stock, *Über die Bestimmung von Rinderfett im Schmalz.* Für diesen Nachweis diente bisher nur die Methode von BELFIELD, nach welcher man eine nahezu gesättigte Lsg. des Fettes in Ä. bei gewöhnlicher Temperatur der teilweisen Verdunstung überläfst u. die bei Gegenwart von Rinderfett sich zuerst ausscheidenden Krystalle von Rinderfettstearin mikroskopisch als solche bestimmt. Der Vf. fand, dafs aus Lsgg. gleicher Konzentration sich Rinderfett bei der Abkühlung auf 17°, das Stearin des Schweinefettes bei 14° auszuscheiden beginnt. Bei 13° ist Rinderfett in Ä. fast unl., und diese Temperatur wurde für die Unterss. der Fette gewählt. Die Ausscheidung des Stearins hängt ab vom F. der Proben. Es werden zwei Reihen von Fettmischungen als Vergleichsmaterial hergestellt. Die eine Reihe enthält Mischungen von 5, 10, 15 u. 20% Rinderfettstearin vom F. 56° mit Schmalz vom F. 34—35°; die zweite Reihe besteht aus Mischungen von 5, 10, 15 und 20% Rinderfett vom F. 50°, mit Schmalz vom F. 39—40°. Die erste Reihe dient zum Vergleich mit Proben, deren F. 33—39° beträgt, die zweite Reihe mit Proben vom F. 39—45°. Man bringt 3 g des zu untersuchenden Fettes mit 21 ccm Äther von D. 0,720 in einen Mischcylinder und stellt diesen in W. von 20—25° C., ebenso verfährt man mit den vier Normalproben der entsprechenden Reihe, läfst langsam auf 13° abkühlen und bei dieser Temperatur 24 Stdn. stehen. Von den ausgeschiedenen Krystallen gieſst man die Lsg. ab, wäscht die Krystalle zweimal mit je 10 ccm Ä. bei 13° und wägt dieselben nach Verjagung des Ä. Den Gehalt an Rinderfett in der zu untersuchenden Probe ermittelt man durch Interpolation aus den Rückständen, die die Normalproben bei gleicher Behandlung gegeben haben. Zur Kontrolle prüft man den Rückstand u. Mk. Es hinterlassen je 3 g der Normalproben der zweiten Reihe 43, 81, 122 oder 181 mg Rückstand. Unverfälschtes Schmalz von hohem F. giebt ziemlich beträchtliche Rückstände. Schmalz, dessen F. unter 39° ist, giebt nie mehr als 11 mg Rückstand, solches vom F. 42,5° 83 mg und Schmalz vom F. 45,8° 146 mg. Baumwollsamen-, Palmnufs- und Kokosnufsöl verhindern den Nachweis des Rinderfettes nicht. (Analyst **19**. 2—8. [6/12.* 93.].) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Die nähere Zusammensetzung der Butter.* Von 560 Proben englischer und kontinentaler Butter enthielten:

2	8	18	37	76	95	210	88	21	3	2	Proben
7—8	8—9	9—10	10—11	11—12	12—13	13—14	14—15	15—16	16—17	17—18%	*Wasser.*

Der Vf. hält 16% *Wasser* als den höchsten in einer Butter zulässigen Wassergehalt. (Analyst **19**. 16—18. Januar.) BODLÄNDER.

Marian Piatkowski, *Über den Wert der quantitativen Bestimmung kleinerer Zuckermengen (mittels der Fehling'schen Flüssigkeit im Vergleiche mit anderen Methoden).* Vf. betrachtet als am meisten zweckentsprechend für die Zuckerbestimmung das Titrieren einer kleinen Menge FEHLING'scher Fl., z. B. 2,5—10 ccm, mittels eines verd. Harnes unter Benutzung der MUNK'schen Korrektur, in der Weise, dafs man nach dem Abkochen des Harnes behufs Ausscheidung des gebildeten Nd. etwas Chlorcalcium zugiebt. Der Wert der Methode wird noch durch den Umstand erhöht, dafs man die ganze Reduktion des Kupferoxydhydrates nicht aus dem Entfärben der Flüssigkeit beurteilt, sondern noch nachträglich die untersuchte Flüssigkeit auf mit Ferrocyankalium-Essigsäure imprägniertem Papier tropfen läfst, wodurch man bekanntlich leicht in Lsg. befindliches Kupfer feststellen kann. Der zweite Teil der Abhandlung: Über die Fehlerquellen bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung des Harnes nach Einführung von Benzosol, ist rein polemischer Natur und ist gegen JOLLES gerichtet, welcher die polarimetrische Unters. diabetischer Harne mit geringen Zuckermengen verwirft. (Wien. klin. Wchschr. **7**. 26—29. Krakau.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

F. Hurter, *Die vergleichsweise Wirksamkeit von Absorptionsapparaten; eine E widerung an Professor Lunge.* (Vgl. **93.** II. 171. 253.) Der Vf. hat mit sein früheren Darlegungen (**93.** I. 908) keineswegs Angriffe gegen LUNGE's Plattentür erheben wollen. Der Einwand aber, den er gegen die diesen zugeschriebenen üb grofsen Vorteile im Vergleich mit den Kokstürmen erhoben hat, ist von LU nicht widerlegt worden. Die „unendlich bessere" Verteilung des Gases im Platte turme ist bei der Abschätzung beider Türme schon berücksichtigt worden. E direkter, vom Vf. ausgeführter Vergleich eines Plattenturmes mit einem Koksturm von gleicher Gröfse ergab nicht eine zehnmal so grofse Wirksamkeit des ersteren nichtsdestoweniger schreibt der Vf. denselben für gewisse Zwecke einige Vorteile z Die Verteilung von Fll. in einem Koksturm ohne besondere Verteilungsapparate h sich auch in der Praxis gut bewährt. — Was den Vergleich der Wirksamkeit ein Sprays in bezug auf Absorptionsvermögen gegenüber den in einer Fl. aufsteigend Blasen betrifft, so hat der Vf. in seiner ersten Mitteilung die Formeln für den Fa der Tropfen im Vakuum angewandt, um nicht durch Berücksichtigung der Reibu in seinen Darlegungen Formeln der höheren Mathematik anwenden zu müssen. D Resultat bleibt aber auch bei genauer Berechnung bestehen, dafs unter sonst gleich Bedingungen die für die Einheit der Arbeit erreichte Berührung bei Verteilung d Gases um soviel gröfser ist, als bei Verteilung der Fl., als die mittlere Geschwindi keit der Tropfen gröfser ist, als die der Gasblasen; dies gilt bei viel oder wen Reibung, bei Ruhe oder Bewegung des Gases. Dafs man eine Fl. in so feinen Ne verwandeln kann, dafs er mit unmerklicher Geschwindigkeit fällt, ist richtig; al ein Nebel kann nicht zur Absorption dienen, weil er sich nur schwer wieder zur F vereinigt. Die Erzeugung eines feinen Regens erfordert sehr viel Arbeit, u. aus d Dampfstrahlapparaten kommen die Tröpfchen mit so grofser Anfangsgeschwindigk heraus, dafs trotz des Widerstandes durch die Reibung der Fall der Tröpfchen e weit schnellerer ist, als das Aufsteigen der Blasen. Es ist auch nicht so leic Tropfen herzustellen, deren Durchmesser $^1/_{10}$ von dem der kleinsten Blasen ist. E ist sehr leicht, Blasen von 5 mm, aber sehr schwer, Tröpfchen von 1 mm herzustell — In der Debatte hob A. E. FLETCHER die grofsen Vorteile der Ansammlung v viel Fl. im Koksturme gegenüber der geringen Menge Fl. im Plattenturm herv FLETCHER glaubt auch, dafs Tropfen wegen ihrer grofsen Oberflächenspannung d geringeres Lösungsvermögen für Gase besitzen, als Fl., die sich wie im Koksturm über eine breite Fläche ausdehnen. FLETCHER schlofs dies aus Versuchen, in den sich die geringe Absorptionsfähigkeit eines Sprays für Dämpfe von Schwefelsäure Kochsalz und Salzsäure ergab. Der Vf. meint, dafs die grofse Fallgeschwindigk der Tropfen in FLETCHER's Verss. die Absorption so gering machte. (J. Soc. Chem Ind. **12.** 989—91. Liverpool. Section. [6/12.* 93.].) BODLÄNDER.

C. Häussermann und **Fr. Niethammer**, *Über die Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Konzentration der Schwefelsäure.* BUCHERER hatte kürzlich (**93.** II. 845 die Möglichkeit dargethan, den elektrischen Strom zur Konzentration von Schwefelsäure zu benutzen. Vff. sind der Frage experimentell näher getreten. Wie zu erwarten, erwies sich die Anwendung des Gleichstromes als ausgeschlossen, da dabei stets Stromteilung stattfindet und mehr oder minder beträchtliche Zerss. die Folge sind. Günstigere Resultate wurden bei Anwendung von Wechselströmen erzielt. In ein liegendes, beiderseitig geschlossenes Glasrohr, welches nur in der Mitte einen vertikalen, schornsteinartigen Aufsatz trug, wurde ein Platindraht von 0,5 mm Dicke mit Ansatzstücken von 1 mm Dicke an beiden Enden und von 300 mm Länge ein-

geschmolzen. Der Widerstand desselben beträgt bei ca. 250° = 0,45 Ohm entsprechend 6,75 V. bei 15 Amp. In das Rohr wurden 190 g Schwefelsäure von 60° Bé gegeben und ein Wechselstrom hindurchgeschickt, der 14 Amp. und 7 V. entsprach. Die Schwefelsäure erwärmte sich rasch auf 286°, u. nach $3^1/_4$ Stdn. betrug ihr Gewicht nur noch 155 g bei einer Stärke von 65,8° Bé bei 15°. Der Energieaufwand, der zur Herstellung von 1 kg 66-grädiger S. aus 60-grädiger erforderlich ist, berechnet sich danach zu 1490 W.-St. Es erscheint daher, zugegeben auch, daſs im Groſsbetrieb unter günstigeren Bedingungen gearbeitet werden kann, die Anwendung des elektrischen Stromes zur Konzentration der Schwefelsäure vorläufig ausgeschlossen. (Chem.-Ztg. **17**. 1907—8. 27/12. 93. Stuttgart. Techn. Hochsch.) MUHLERT.

Keep, *Einwirkung des Schwefels auf das Guſseisen.* (Nach einer auf dem Kongreſs von Chicago vorgelegten Abhandlung.) Man nimmt an, daſs der Schwefel, welcher aus den Kohlen stammt, sich in den Kupolöfen mit dem Guſseisen vereinigt u. den Qualitäten desselben schadet, indem er das graue Eisen in weiſses verwandelt. Vf. bekämpft diese Meinung, da daſs Guſseisen nur wenig Schwefel aufnimmt, und die Kohlen nur wenig davon enthalten. Die Einw. des Schwefels besteht darin, daſs er dem Eisen Kohlenstoff und Silicium entzieht, seine Widerstandskraft vermindert und das Schwinden beim Guſs erhöht. Da das Eisen aber nur wenig Schwefel aufnimmt, so kommen diese Umstände in der Praxis nicht in Betracht. Sollte das Eisen den Kupolofen weiſs verlassen, so liegt das an einem Mangel an Silicium, und ist dieser Fehler durch Siliciumzusatz zu verbessern. (Bull. Soc. Chim. Paris **11**. 27—29. 5/1.) FROMM.

A. Martens, *Über die Ausstellung der königlich technischen Versuchsanstalt in Berlin auf der Weltausstellung zu Chicago im Jahre 1893.* Es wurden zahlreiche Mikrophotographien nach Eisenschliffen ausgestellt. Von einem Teil derselben werden auf drei Tafeln 56 Abdrücke mitgeteilt, welche sich auf Spiegeleisen, Ferromangan und manganhaltiges Spiegeleisen, Ferrosilicium, Flufseisenblöcke und verarbeitetes Flufseisen beziehen. Von den noch vorhandenen Negativen werden Abzüge auf Wunsch abgegeben. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **11**. 247—48.) BODL.

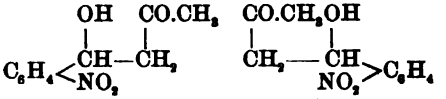
W. Stahl, *Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände durch chlorierende Röstung.* Bei der chlorierenden Röstung von Kiesabbränden mit 7—11% Zink blieb mehr als die Hälfte des Zinks als Schwefelzink im Auslaugungsrückstand. Das während des Prozesses gebildete Chlorzink umhüllt das Schwefelzink und schützt es vor weiterem Angriff. Als der Auslaugungsrückstand getrocknet, mit Kochsalz und Eisenkies beschickt und nochmals geröstet wurde, gelang es, die Hauptmenge des Zinks in l. Verbb. überzuführen. Es verdampften bei dem Prozesse 2—3,5% des Zinks als Chlorzink; da die Chlorierungsöfen mit Kondensationstürmen verbunden waren, wurde das verdampfte Chlorzink zusammen mit den sauren Gasen wiedergewonnen. Fällung der Abfalllaugen durch Kalkmilch ergab wegen der groſsen Beimengung von Gips nur 30% ZnO im Nd.; bei Fällung mit Abfallsoda wurde ein Nd. mit 62% ZnO erhalten. Der Verarbeitung dieser Ndd. durch den Reduktionsprozeſs stehen manche Schwierigkeiten entgegen. Am besten dürfte es sein, die Extraktionslaugen durch Fällung mit Bariumsulfid auf Lithopone oder auf ähnliche Farbstoffe zu verarbeiten. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **53**. 1—4. 5/1. Niederfischbach a. d. Sieg.) BODLÄNDER.

Percival H. Greg, *Gärungen in den Rumdestillationen.* Die bisherige Darst des Rums ist eine rein mechanische und noch auf alten Rezepten beruhende, daher kommt das erzielte Produkt nicht immer den Ansprüchen an Güte nach. Verfasser hat, um die bei der Gärung der Melasse in Frage kommenden Hefen kennen zu lernen, Verss. mit Melasse und „Dunder“ aus Jamaica angestellt. Von den im letzteren sich befindenden Organismen wurde eine groſse Anzahl von Hefe-

rassen und Reinkulturen isoliert. Darunter befanden sich solche, welche die für Rumfabrikation gewünschten Eigenschaften besafsen: kurze Gärdauer (3 Tage) u. Erzeugung eines Produktes mit feinem Geschmack und eigentümlichem Aroma. Vorteile, die man beim Arbeiten mit einer solchen rein gezüchteten ausgewä Rasse erreichen kann, lassen sich in kürze folgendermafsen zusammenfassen: 1. U gleichen Bedingungen Gleichmäfsigkeit der Arbeit im Destillierhause; der Fabri wird im voraus wissen, wieviel Zeit erforderlich sein wird, um eine gewisse Q tität Maische von bestimmter Konzentration und Zus. auf einen gewissen Punkt unter zu vergären; 2. wird er bis zu einem gewissen Grade im stande sein, Qualität seines Rumes zu verbessern, und 3. wird er befähigt sein, sich zu sich dafs der charakteristische Geschmack und das Aroma seines Rumes sich kons erhalte, soweit es auf die von der Hefe zu erwartende Wirkung ankommt. Sugar Cane **25**. 588—97. 1/11. 93. Manchester; Centr.-Bl. f. Bakter- u. Parasit 46—47. 3/1.) PROSKAUER.

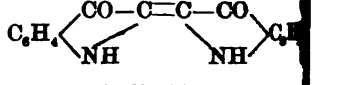
Eduard Jalowetz, *Malz, Würze und Bier*. Vf. erwidert auf die letzten A führungen von VOGEL und LUFF (S. 125), und VOGEL giebt seinerseits eine Schl erklärung auf diese Erwiderung, worauf die Debatte auf Vorschlag der Red. d. Z geschlossen wird. VOGEL erklärt, nie bestritten zu haben, dafs die JALOWETZ' Würze-Untersuchungsmethode, in richtiger Weise ausgebaut, einmal noch zu wertv Aufschlüssen führen könne, dafs die jetzige Form aber so viele Fehlerquellen schliefse, dafs man sie nicht verwenden könne. (Z. ges. Brauw. **16**. 447—49. 15/12. SACHSSE.

Watson Smith, *Die neueste Entwicklung der Darstellung von künstlichem Ind* Der Vf. bespricht die Wichtigkeit der jetzt gelungenen billigeren Darstellung o-Nitrobenzaldehyd und der als *Indigosalz* bezeichneten l. Natriumdisulfitverb. Nitrophenyllaktons (vgl. FISCHER, **93**. II. 443). Das Indigosalz ist eine sirup krystalline Masse, welche, mäfsig erwärmt, zu einer klaren Fl. schmilzt, sich 52—53° unter Ausscheidung des Laktoketons trübt und beim Abkühlen wieder k wird. Verd. wss. Lsgg. trüben sich bei 40°, und Lsg. erfolgt erst bei Zusatz Natriumdisulfit. Durch SO_2 wird das Keton gefällt. Bei der Behandlung der Indigosalz bedruckten Stoffe mit Kalilauge findet die Rk. statt:



2 Moleküle o-Nitrolaktoketon.

giebt



Indigoblau.

Eine Probe mit Indigo gedruckter Baumwolle ist der Arbeit beigefügt. D Schaden, den die Einkünfte Englands aus Indien durch die Konkurrenz des kü lichen mit dem natürlichen Indigo erleiden werden, wird, wie der Vf. hofft, du die gleichfalls aus Deutschland kommenden billigen Antiseptika aufgehoben werd welche eine rationellere Vergärung der Indigopflanze ermöglichen und dadurch Zerstörung natürlichen Indigos durch Nebenprozesse bei der Gärung verhinder werden. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 988—89. London. Section. [4/12.* 93.].) BODL.

W. Marshall, *Ein neues Färbebad für Probefärberei*. Es werden die Zeichnung zu dem (S. 247) beschriebenen Chlorcalciumbade nachgeliefert. (J. Soc. Chem. In **12**. 996. Manchester Section [3/11.* 93.].) BODLÄNDER.

John Laing, *Fabrikation von Ölgas*. Die bisherigen Methoden zur Darst. v Ölgas beruhen auf wiederholter Dest. des Gasöls oder auf Einw. von strahlend Hitze auf die Dämpfe desselben oder auf Dest. unter Druck. Der Vf. giebt Beschreibung und Zeichnung einer Anlage, bei welcher alle drei Prinzipien verwa

werden. Gasöl wird verdampft, die Dämpfe steigen in einem schlangenförmigen, vertikal stehenden Kühler in die Höhe, worin sich der gröfste Teil der leicht kondensierbaren Gase durch Luftkühlung verflüssigt. Von da gelangen die nicht verflüssigten Gase in einen Überhitzer. Der letztere besteht aus einem liegenden Cylinder, in welchem zahlreiche, von querstehende, durchbohrte Platten angebracht sind, die die hindurchstreichenden Gase so leiten und mischen, dafs jeder Teil gleichmäfsig der stärkeren Hitze an den Wandungen und der geringeren im Zentrum nach einander ausgesetzt wird. Das aus dem Überhitzer austretende Gas wird in einem unter Druck stehenden Gasometer gesammelt und dadurch wird bewirkt, dafs die Dest. der Öle unter Druck erfolgt. Zwischen dem Schlangenkühler und der Destillierblase ist ein Gefäfs eingeschaltet, in welches das verflüssigte Öl und etwa vorhandenes W. fällt. Das W. bleibt am Boden dieses Gefäfses liegen und kann von Zeit zu Zeit durch einen Hahn entleert werden. Das Öl fliefst durch eine weiter oben angebrachte Öffnung in die Blase zurück; würde das kondensierte W. mit in die Blase kommen, so könnte es, da diese inzwischen höhere Temperatur angenommen hat, zu Unglücksfällen Veranlassung geben. Die Dest. kann so weit getrieben werden, dafs ein wertvoller Koks in der Blase zurückbleibt oder ein in der Wärme fl. Pech, welches durch einen besonders konstruierten Hahn abgelassen werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 109—13. Glasgow und Scottish Section. Edinburgh. [5/12.*]. Vgl. EP. 35. 2/1. 93. J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1020.) BODLÄNDER.

Holde, *Über die Löslichkeit dunkler Mineralschmieröle in Petroleumbenzin.* Es werden hinsichtlich der Löslichkeit der Mineralschmieröle in Benzin von Seiten der deutschen Bahnverwaltungen bestimmte Ansprüche gestellt. Es ist aber zu berücksichtigen, dafs das spezifische Gewicht des Bzn. die Menge des aus asphalthaltigen Ölen niedergeschlagenen Asphalts sehr beeinflufst, indem Ndd., die sich in leichtem Bzn. bilden, sich in hochsiedenden Benzinen klar lösen. Auch die Zeitdauer des Stehens der Mischungen ist auf die Menge des niedergeschlagenen Asphaltes von Einflufs, da Mischungen, die anfänglich klar waren, sich nach 10 Minuten trübten. Eine Vermehrung des Benzinzusatzes erhöht die Menge des Nd. Um festzustellen, ob aus filtrierten und nicht filtrierten Ölen gleichviel Asphalt gefällt wird, wurden 1,5—3 g mit etwa 300—500 ccm Bzn. versetzt, nach einem Tage wurde der Nd. auf ein Filter gebracht und so lange mit Bzn. ausgewaschen, bis dieses keinen öligen Rückstand hinterliefs. Darauf wurde der Asphalt mit h. Bzl. vom Filter in ein tariertes Glas gelöst und nach Verjagung des Bzl. gewogen. Während gröfsere Unterschiede im Siedepunkt des Bzn. die Resultate erheblich beeinflussen, zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen Bzn. von K. 50° und K. 41°. Im allgemeinen werden aus filtrierten und aus nicht filtrierten Ölen gleich grofse Mengen Asphalt gefällt; es ist also anzunehmen, dafs derselbe in den dunklen Mineralschmierölen meist im gelösten Zustand enthalten ist. Da die Auflösung von Asphalt in Öl die Reibung, die Schmierfähigkeit bei hohem Druck u. das Verhalten in der Kälte nicht beeinflufst, so können die bisherigen Vorschriften über die Löslichkeit der Öle in Bzn. wohl eine Milderung erfahren. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **11**. 261—72.) BODLÄNDER.

Litteratur.

Ebeling, Dr. Max, Oberlehrer an der 4. Realschule zu Berlin. Tabelle der chemischen Elemente. Wandtafel. G. D. BAEDEKER, Essen.

Die Tafel ist 2,14 m hoch und 2,40 m breit, eingerichtet, um an die Wand gehängt oder geklebt zu werden. Sie enthält in sieben Rubriken 1. die Namen der Elemente alphabetisch geordnet, 2. die Symbole, 3. die Atomgewichte, 4. graphische

Darst. der Moleküle, 5. die spezifischen Gewichte, 6. die Schmelzpunkte und 7. die Namen der Entdecker. Die Schrift ist grofs und deutlich und kann auf eine Entfernung von 6—7 m noch gut gelesen werden. —*

Brockhaus' Konversationslexikon. Band 8. Gilde bis Held. Mit 48 Tafeln, darunter 7 Chromotafeln, 12 Karten und Pläne und 216 Textabbildungen.

Mit diesem achten Bande ist das bedeutende Werk, über welches wir schon zu wiederholten Malen berichtet haben, zur Hälfte vollendet. Da derselbe noch vor Schluſs des Jahres 1893 ausgegeben wurde, der erste Band aber die Jahreszahl 1892 trägt, so sind zur Vollendung dieser acht Bände noch nicht ganz zwei Jahre nötig gewesen! — eine Leistung, deren Gröfse in ihrem ganzen Umfange sich nur ermessen läſst, wenn man erwägt, daſs das Werk eine ganz umfassende und dabei doch ins Einzelne gehende Darstellung aller Gebiete des menschlichen Wissens und Könnens bietet, und wenn man zugleich Einsicht nimmt von der über alles Lob erhabenen Gründlichkeit, Kürze, Prägnanz und Sorgfalt der Bearbeitung. — Bei fleiſsiger Benutzung des Werkes erscheint die Fülle und Mannigfaltigkeit immer grofsartiger u. in immer hellerer Beleuchtung. Wir bekennen offen, daſs es uns bei keiner Anfrage ohne befriedigende Antwort gelassen hat; ein Ratgeber, der uns nie im Stiche lieſs. Auf Einzelheiten einzugehen, ist ganz unthunlich; nur möchten wir besonders hervorheben, daſs der chemische Teil vorzüglich bearbeitet ist, und, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, überall die Arbeiten der allerjüngsten Zeit berücksichtigt worden sind. — Die Ausstattung ist, wie früher, in hohem Grade vollendet. Die sieben Chromotafeln stellen dar: 1. Giraffe, 2. und 3. Glasmalerei, 4. Glasschwämme, 5. Göthedenkmal von Schaper, 6. Gramineen und Skulpturen aus dem Ostgiebel des Panthenons. Acht Karten: 1. Griechenland, das heutige, 2. dsgl., das alte, 3. Groſsbritannien und Irland, 4. Guinea, 5. Hannover, Schleswig-Holstein, Braunschweig und Oldenburg, 6. der Harz, 7. Hamburg und Umgegend, 8. Militärdislokation in Zentraleuropa. Vier Städtepläne: 1. Graz, 2. Halle, 3. Hamburg und Altona, 4. Hannover, bei allen die Straſsen- u. Platznamen eingeschrieben, mit alphabetischem Verzeichnis derselben. Aufserdem seien noch folgende Tafeln erwähnt: Glasfabrikation (1., 2.), Glasindustrie (3., 4.), Gletscher (5., 6.), Goldgewinnung (7., 8.), Goldschmiedekunst (9., 10.), Gramineen (11. bis 15.), Griechische Kunst (16. bis 18.), Gruinalen (19.), Gymnospermen (20., 21.), Halbaffen (22., 23.), Handfeuerwaffen (24. bis 27.), Hängebrücken (28., 29.). — Schlieſslich wollen wir nicht unterlassen, zu bemerken, daſs schon die Lektüre des Buches ohne bestimmten Zweck in müſsigen Stunden eine der anregendsten Unterhaltungen bietet. —r.

Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Erster Band. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage. Dritte Abteilung. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften u. chemischer Zusammensetzung der Körper, herausgegeben von **Dr. H. Landolt,** Professor an der Universität Berlin. Erste Hälfte. gr. 8°. 501 S. Braunschweig 1893. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die ersten beiden Abteilungen des ersten Bandes der dritten Auflage von Graham-Otto's Lehrbuch sind 1885 erschienen, nach einer Pause von acht Jahren tritt die letzte Abteilung an die Öffentlichkeit, und zwar nur die erste Hälfte. Doch darf getrost behauptet werden, daſs diese ungewöhnliche Verzögerung dem Werke selbst nicht zum Nachteile gereicht. Denn gerade in diesem Zeitraum haben unsere Kenntnisse von den „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper", welche den Gegenstand des vorliegenden Bandes bilden, eine so aufserordentliche Bereicherung erfahren und sind zu einem so hochmodernen Kapitel der physikalischen Chemie geworden, daſs eine zusammenfassende Darstellung gerade jetzt sehr zeitgemäſs erscheint. In der That finden wir bei einer Durchsicht des Buches unsere Erwartungen nicht getäuscht. Bei der übergrofsen Fülle des zu behandelnden Stoffes erscheint es zweckgemäſs, daſs die Bearbeitung der einzelnen Kapitel verschiedenen Gelehrten übertragen wurde, so daſs das ganze Buch in eine Reihe von Monographien zerfällt, von denen die vorliegende erste Hälfte folgende enthält: 1. Die Krystallform von Prof. Dr. A. Arzruni; 2. die Raumerfüllung von Prof. Dr. Horstmann; 3. die innere Reibung von Prof. Dr. Přibram, alle drei bearbeitet in ihren Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung. Jeder Chemiker, der sich nicht nur von dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse, sondern auch von der historischen Entwicklung dieser Disziplinen unterrichten will,

wird dies am sichersten und zuverlässigsten erreichen, wenn er Kenntnis von dem gediegenen, mit hoher Gründlichkeit bearbeiteten Inhalt des Werkes nimmt. — Die noch fehlenden Kapitel werden behandeln: 4. Siedepunkt von Dr. MARCKWALD, 5. Schmelzpunkt von Dr. MARCKWALD, 6. Lichtbrechung von Prof. Dr. J. W. BRÜHL, 7. Lichtemission und -absorption von Prof. Dr. KRÜSS, 8. Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen von Prof. Dr. LANDOLT und 9. Elektromagnetische Drehung von Dr. SCHÖNROCK. —*

Caro, N., Diplom. Chemiker, Darstellung von Chlor und Salzsäure. Mit 33 Figuren; gr. 8°. VIII. und 116 S. Berlin 1893, ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT).

Eine übersichtliche Zusammenfassung der in der Litteratur zerstreuten Angaben über die vom Leblancverfahren unabhängigen Prozesse der Chlorindustrie: Darst. von Chlor a. aus den Abläufen der Ammoniaksodaindustrie, b. aus den Abläufen der LEBLANC-WELDON-Industrie, c. aus dem Magnesiumchlorid der Stafsfurter Kaliindustrie, d. direkte Darst. von Chlor aus Kochsalz, e. Darst. von Chlor auf elektrolytischen Wege. Eine Kritik der Verf. ist vom Vf. nicht beabsichtigt, dagegen sind alle in der Litteratur vorkommenden, meist durch Experimente begründeten Besprechungen wiedergegeben. Als in hohem Grade nützliches Hilfsbuch für wissenschaftlich arbeitende Chemiker und Techniker zu empfehlen. K—n

Kühling, Dr. O., Privatdozent an der kgl. technischen Hochschule zu Berlin. Handbuch der stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodukte. gr. 8°. VII. u. 628 S. Berlin 1893, ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT).

Das hohe wissenschaftliche u. technische Interesse, welches sich an in die diesem Buche besprochenen N-haltigen Orthokondensationsprodukte der aromatischen Reihe knüpft, rechtfertigt eine zusammenfassende systematische Behandlung dieser Verbb.; eine dankenswerte Arbeit, die gewifs zahlreichen Chemikern willkommen sein wird. Der Inhalt umfafst alle Verbb., welche aus mindestens zwei geschlossenen Ringen bestehen, von denen der eine der Benzolkern ist und der andere (Kondensationsring), aufser C-Atomen entweder nur noch N oder neben diesem O oder S als ringbildende Glieder enthält. Die C-Atome, welche beiden Ringen gemeinschaftlich sind, befinden sich in Orthostellung. Durch Angliederung anderer Benzol- oder Kondensationsringe entstehen drei-, vier-, fünf- etc. und mehrkernige Systeme. Die Einteilung gründet sich auf die Zahl der ringbildenden Atome (Glieder) im Kondensationsring. 1. Verbb. mit viergliedrigem Kondensationsring. — 2. Verbb. mit fünfgliedrigem (Indol, Carbazole, Isoindole, Oxazole, Thiazole, Indoxazone, Sulfinide, Imidazole, Indazole etc.) — 3. Verbb. mit sechsgliedrigem Kondensationsring (Chinoline, Naphtochinoline, Anthrachinoline, Phenanthroline, Akridine, Benzoazine, Oxazine, Chinoxaline etc.). — 4. Verbb., deren Kondensationsring aus mehr als sechs Gliedern besteht.

Der erste Teil des Werkes behandelt die Konstitution, die Darstellungsweise und das Verhalten der ganzen Gruppen; im zweiten Teile sind die oben angeführten Klassen besonders behandelt und jedem einzelnen Kapitel eine Tabelle angehängt, in welcher sich alle bis jetzt bekannten Verbb. der besprochenen Klasse aufgezählt finden, soweit dieselben analysiert oder von technischer Wichtigkeit sind. Nicht nur wegen der hier erreichten Vollständigkeit (mit Litteraturangaben), sondern auch wegen der sehr anregenden, instruktiven wissenschaftlichen Darst. der allgemeinen Kapitel wird sich das schön ausgestattete Werk als ein zuverlässiges Hilfs- u. Handbuch für den forschenden Chemiker erweisen. —*

Haenle, Dr. Oscar, Direktor des Polytechnischen Instituts zu Strafsburg i. E. Einführung in die organische Chemie. Ein Repetitorium. kl. 8°. X. und 111 S. Berlin 1894. S. KARGER.

Wie alle Repetitorien, hat auch dieses den Zweck, Studierende rasch und leicht in das Gebiet der organischen Chemie einzuführen und als Vorbereitung für das Examen zu dienen. Von anderen Werken gleicher Art unterscheidet es sich durch besondere Kürze und beschränkt sich auf das Allernötigste. So ist z. B. die aromatische Reihe auf 16 Kleinoktavseiten abgehandelt. —*

Heumann, Dr. Karl, Professor am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich. Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische

Chemie. Zum Gebrauche an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie beim Unterricht an höheren Lehranstalten. Zweite verm. und verb. Auflage. Mit 822 eingedruckten Holzschnitten. gr. 8°. XXXIV. und 705 S. Braunschweig 1893. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die zweite Auflage dieses bekannten, schon bei seinem ersten Erscheinen äufserst günstig aufgenommenen Werkes, welches bei Vorlesungen an Universitäten u. technischen Hochschulen so wesentliche Dienste leistet, zeigt mancherlei Erweiterungen und Verbesserungen auf. Neue Vorlesungsversuche sind nachgetragen, der allgemeine Teil ist durch Text und Abbildungen vermehrt und ein besonderer Abschnitt eingefügt, welcher die für die physikalisch-chemischen Grundlehren nötigen Demonstrationen behandelt. K—n.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* In dem Verf. des Hauptpatentes lassen sich die tetralkylierten Diamidotriphenylcarbinole durch dialkylierte ersetzen, bezw. die Dialkylaniline durch Monoalkylanilin. Nach der Sulfurierung werden Dialkyldiamidooxytriphenylmethanfarbstoffe erhalten, welche Wolle und Seide indigoblau anfärben. (Patentbl. **14**. 1067. DRP. 71 156. 10/1. 92.; II. Zus.-Pat. zu 46 384. 18/8. 88.; C. **89**. II. 832. und I. Zus.-Pat. zu 50 286; C. **90**. I. 702.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen.* Während die alkylierten Diamido- oder Triamidotriphenylmethane ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Carbinolen, den Farbstoffen, oxydiert werden können, gelingt diese Überführung der nichtalkylierten Methane nach den gebräuchlichen Methoden nicht in befriedigender Weise. Die Umwandlung dieser letzteren in die Farbstoffe erfolgt jedoch glatt, wenn man die den genannten Carbinolen entsprechenden Methanbasen (Leukaniline) in einem mit W. mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton oder Methyläthylketon, welchem vorher, gleichzeitig oder nachher ein zum Ausfällen des Fuchsins dienendes Salz, wie Kochsalz, in wss. Lsg. oder unter Zugabe einer entsprechenden Wassermenge zugefügt, löst und diese Lsg. mit Oxydationsmitteln, wie Manganhyperoxyd und einer organischen Säure, wie Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure behandelt. (Patentbl. **14**. 1025. DRP. 70 905. 20/12. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Wolle schwarz oder rotbraun färbenden Farbstoffen.* Die Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 69 095 wird mit den Diazoverbb. der durch Vereinigung von α-Naphtylamin mit Diazosulfosäuren entstehenden Produkte kombiniert. Die angewendeten Amidosulfosäuren sind: Sulfanilsäure, Metanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidophenolsulfosäure. Amidokresolsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure I, β-Naphtylaminsulfosäure III, α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl), β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamintrisulfosäure, Naphtylamintrisulfosäure, β-Naphtylamin-α-disulfosäure (Freund), β-Naphtylamin-β-disulfosäure (Freund). Die entstehenden Farbstoffe erzeugen auf Wolle direkt im sauren Bade oder nach deren Beizung mit Chromoxyd schwarze bis rotbraune Farbentöne. (Patentbl. **14**. 1067. DRP. 71 198. 12/6. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfosäure aus der α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patentes Nr. 45 776.* Die α-Naphtylamindisulfosäure ε, beschrieben in der Patentschrift Nr. 45 776, läfst sich glatt in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure verwandeln durch Erhitzen ihrer sauren Salze mit W. im Autoklaven auf hohe Temperaturen. Diese Rk. beruht darauf, dafs die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, während die α-Sulfogruppe, deren Abspaltung man erwarten konnte, vollkommen intakt bleibt. (Patentbl. **14**. 1138. DRP. 71 494. 12/7. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56 058 aus α-Naphtylamintrisulfosäure.* Die α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56 058 kann man in der Weise direkt aus der entsprechenden Naphtylamintrisulfosäure erhalten, indem man diese letztere in Form ihrer sauren Natronsalze mit der ca. vierfachen Menge W. 5—10 Stunden auf 180—225° im Autoklaven erhitzt. Es wird hierbei die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, während das abgespaltene Ammoniak die Sulfogruppe absättigt. (Patentbl. **14**. 1138. DRP. 71 495. 12/7. 92.)

E. Waller und **Ch. A. Sniffin**, New-York, *Darstellung von Bleiweifs.* Um ein gut deckendes, amorphes Bleiweifs zu erhalten, werden Bleicarbonat enthaltende Erze mit Essigsäure oder einer Lsg. von neutralem Bleiacetat gekocht, so dafs eine Lsg. von basischem Bleiacetat entsteht. Die entweichende Kohlensäure geht teils in das stark abgekühlte Kondensationswasser über und wird teils gasförmig in einem Gasometer aufgefangen. Man versetzt nun die klar abgezogene Bleilsg. mit diesem kohlensäurehaltigen W. unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure. Hält man bei dem Verf. gewisse Temperatur- und Konzentrationsgrenzen inne, so zeigt das erhaltene Bleiweifs die gewünschten Eigenschaften. (Patentbl. **14**. 1025. DRP. 71 120. 17/12. 91.)

W. Smith und **W. Elmore**, London, *Darstellung von Bleiweifs aus dem Bleioxyd des Handels.* Man behandelt in einem geschlossenen, einen gewissen Druck aushaltenden Gefäfs das Bleioxyd des Handels mit einer erwärmten Lsg. von Ammoniumacetat. Eine an das Gefäfs angeschlossene Pumpe sorgt durch Abziehen und Zuführen der Lsg. für eine ergiebige Digestion. Hat sich hinreichend dreibasisches Acetat gebildet, so zieht man die Lsg. ab, filtriert und behandelt sie mit gasförmiger Kohlensäure, so dafs basisches Bleicarbonat ausfällt. Die bei diesem Verf. wieder zu gewinnende Lsg. von Ammoniumacetat wird durch Elektrolyse von verunreinigendem Kupfer befreit, bevor sie wieder in den Digestor gelangt. (Patentbl. **14**. 1066. DRP. 71 144. 1/11. 91.)

H. Gentzen, Cottbus, *Darstellung eines hellen Dachpappenanstriches.* Der zum Dichten von Dachpappenmaterial benutzte Steinkohlenteer hat mancherlei Unzuträglichkeiten. Im Sommer werden die betreffenden Räume übermäfsig heifs, der Teer wird weich und fliefst zum Teil ab, während er im Winter rissig wird. Der nachfolgend beschriebene Anstrich zeigt diese Nachteile, infolge seiner hellen Farbe und seiner chemischen Zusammensetzung, nicht. Man löst Harz in einem heifsen Gemenge von einem fetten Öl und von Steinkohlenteeröl auf. Dann fügt man ein inniges Gemenge von Schwefelbarium u. Schwefelzink hinzu und bestreicht mit dem Gemisch das zu schützende Dach. (Patentbl. **14**. 1024. DRP. 70 852. 26/3. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden enthalten.* Fettsäuren oder Harzsäuren oder Fette u. Öle, welche Reihen ungesättigter Kohlenwasserstoffe angehören (z. B. Ölsäure, Leinölsäure, Leinöl, Ricinusöl), erhitzt man mit Schwefel auf 120—160°, wobei Addition des Schwefels stattfindet, und verseift dann die so erhaltenen „Thiosäuren" und „Thiofette" für sich oder unter Zusatz ungeschwefelter Fette, bezw. Fett- und Harzsäuren in der Kälte durch verdünnte Alkalien. Die niedrige Temperatur bei der Verseifung ist notwendig, weil bei höherer Temperatur eine teilweise Zersetzung der Thiosäuren oder Thiofette unter Eliminierung des Schwefels eintreten würde. Die nach dem Verfahren erhaltenen neuen schwefelhaltigen Säuren bezeichnet der Patentinhaber als „Thiosapole" und beabsichtigt, sie zu Toiletteseifen und kosmetischen und dermatologischen Präparaten zu verwenden. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 190. 6/5. 92.)

Ch. F. Cross, **Edward John Bevan** und **Clayton Beadle**, London, *Darstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Cellulose, genannt „Viscoid".* Das bekannte Prod., welches bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Cellulose, der sogen. Merkerisation, entsteht und eine gequollene durchscheinende M. bildet, welche aus der Cellulose durch Aufnahme von Alkali und W. entstanden ist, wird mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und dadurch in 3—4 Stdn. unter weiterem Aufquellen in eine in W. lösliche, äufserst schleimige M., das „Viscoid", umgewandelt, welches in rohem Zustande noch die Prodd. der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff

auf die Alkalien enthält. Aus der Viscoidlösung kann man die Cellulose wieder in unl. Form durch freiwillige Zersetzung, Erhitzen auf 80—100° oder Oxydation mit Luft abscheiden. Läfst man eine Schicht Viscoidlösung auf einer horizontal liegenden Glasplatte eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Cellulose zurück, welche von den mit eingetrockneten Salzen durch Waschen mit W. verdünnten Säuren befreit und dann von der Unterlage abgelöst werden kann. Auf ähnliche Weise kann man Gewebe, Drahtgeflechte und Papier mit Cellulose überziehen. Die Nebenprodd. kann man aus der Viscoidlösung durch Ansäuern mit Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure und Austreiben des dadurch in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoffs durch Einblasen von Luft entfernen oder aber durch Zusatz von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit die in der Viscoidlösung enthaltene Natriumschwefelverbindung in unschädliches Thiosulfat überführen und gleichzeitig die Lsg. bleichen oder endlich die wasserlösliche Celluloseverbindung als solche durch Kochsalzlauge oder starken A. ausfällen, waschen, abpressen und wieder in W. lösen. (Patentbl. **14**. 1021. DRP. 70 999. 13/1. 93.)

G. H. Smith, West-Kensington, Grafschaft Middlesex, England, *Darstellung von Ölfirnissen aus harten, bezw. schwer schmelzenden Gummiarten und Gummiharzen.* Die harten Harz- oder Gummiarten werden mit der Lsg. einer weichen Gummi- oder Harzart, wie Dammarharz, in Leinöl vermischt. Dann setzt man die zur Lsg. der schwer löslichen Harz- oder Gummiart nötige Menge Leinöl hinzu und erhitzt auf 120—315°. Das weiche Gummi oder Harz wirkt hierbei als Lösungsanreger. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 245. 20/10. 92.)

P. Theil, Köpenick bei Berlin, *Darstellung guajakharzhaltiger Polituren.* Guajakharz verleiht den Polituren die Eigenschaft, nicht auszuschwitzen oder rissig zu werden. Eine derartige Politur besteht z. B. aus: 3 l Spiritus, 125 g Guajakharz, 125 g Benzoëharz, 30 g Schellack, 150 g Leinöl und 30 g Benzin. (Patentbl. **14**. 1138. DRP. 71 534. 12/1. 93.)

A. H. Schenk, Hamburg, *Entfärben und Klären von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten.* In den betreffenden Gerbstoffbrühen läfst man durch Wechselwirkung von Barythydrat auf schwefelsaure Thonerde Bariumsulfat u. Thonerdehydrat sich bilden. Das in statu nascendi gebildete Thonerdehydrat nimmt den Farbstoff an sich und sinkt, mit Bariumsulfat beschwert, rasch zu Boden. (Patentbl. **14**. 1133. DRP. 71 309. 4/5. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung von beizenfärbenden Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.* Als Nigrotinsäure wird die in der Patentschrift Nr. 67 000 charakterisierte Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezeichnet mit Rücksicht auf ihre Thätigkeit, mit einer Reihe von Diazokörpern graue und schwarze Azofarbstoffe zu erzeugen. Diese Farbstoffe sind beizenfärbend und erzeugen auf chromgebeizter Wolle aus oxalsaurem oder essigsaurem Bade graue bis schwarze Nüancen. Von aromatischen Aminen kommen zur Anwendung die Sulfosäuren des Anilins, seiner Homologen u. des Naphtylamins. (Patenbl. **14**. 1095. DRP. 71 202. 26/4. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus Dichlorbenzaldehyd.* Dichlorbenzaldehyd (Patent Nr. 32 238) kondensiert sich mit Monomethyl-, resp. äthyl-o-toluidin bei Ggw. wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Salzsäure) zu Dialkyldiamido-di o-tolyldichlorphenylmethanen. Diese lassen sich durch Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd) in schwach saurer Lsg. in grünblaue basische Farbstoffe überführen, welche Wolle, Seide und tannierte Baumwolle in reinen blauen Tönen anfärben. (Patentbl. **14**. DRP. 71 370. 10/12. 92.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von p-Amidophenolsulfosäuren aus p-Nitrosophenol.* Beim Behandeln von Nitrosophenol mit wss. schwefliger Säure oder mit Natriumsulfitlösung in der Wärme entstehen Sulfosäuren des p-Amidophenols, und zwar eine in W. sehr schwerlösliche Monosulfosäure, neben Disulfosäuren, welche letztere sich durch eine starke, blaue Fluoreszenz auszeichnen, u. deren eine identisch ist mit der α-p-Amidophenoldisulfosäure des Patentes Nr. 65 236. Die Säuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen und zu photographischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71 368. 12/10. 92. — Zus.-Pat. zu 65 236. 16/10. 91.; C. **93**. I. 448.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Rosindulinen und von Sulfosäuren derselben.* Salzsaures Benzolazo-α-naphtylamin liefert mit Anilin und A. unter Druck erhitzt das Rosindulin, $C_{22}H_{15}N_3$ (Schmp. 198—199°). Benzolazo-α-naphtylamin liefert unter den gleichen Bedingungen oder auch mit Weglassung des A. das Rosindulin, $C_{22}H_{21}N_3$ (Schmp. 256°). Beide Basen werden durch rauchende Schwefelsäure in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 296. 14/9. 89.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung von Orangefarbstoffen der Akridenreihe.* Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der tetraalkylierten Tetramidodiphenylmethane die dialkylierten Tetramido-o-tolylmethane, so gelangt man zu Akridinfarbstoffen, welche sich durch ihre gelbere Nüance von den früher dargestellten unterscheiden. Die Dialkyltetramidoditolylmethane werden dargestellt: a. durch Einwirkung von Formaldehyd auf die m-Amidoalkyl-o-toluidine, b. durch Nitrierung und Reduktion von Dialkyldiamidodi-o-tolylmethanen. Die Farbstoffe lösen sich in W. oder Spiritus orangefarben mit stark grüner Fluoreszenz. (Patentbl. **14**. 1025. DRP. 70 935. 8/5. 92. — II. Zus.-Pat. zu 59 179. 17/12. 89.; C. **92**. I. 423.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Blaue basische Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man Azofarbstoffe, welche bei der Reduktion p-Diamine liefern, mit Dimethyl-m-amidokresol unter Zusatz eines Verdünnungsmittels verschmilzt. Als Azokörper kommen in Betracht: Amidoazobenzol, p-Amidoazotoluol, Benzolazodimethylanilin. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 250. 16/11. 90. — V. Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; C. **92**. II. 384 und IV. Zus.-Pat. zu 69 820; C. **93**. II. 990.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung von Orangefarbstoffen der Akridinreihe.* An Stelle der im Hauptpatent angewandten Tetraalkyltetramidotriphenylmethane kann man auch das Dimethyl- oder Diäthyltetramido-di-o-tolylphenylmethan durch Erhitzen mit 10 Tln. 10-proz. Salzsäure im Autoklaven oder 60-proz. Schwefelsäure am Rückflufskühler in Farbstoffe der Akridinreihe überführen. Die neuen Farbstoffe färben etwas gelber, als die früher erhaltenen. (Patentbl. **14**. 1115. DRP. 71 362. 8/5. 92. — II. Zus.-Pat. zu 68 908. 7/2. 90.; 3. **93**. II. 511 u. I. Zus.-Pat. zu 70 065; C. **93**. II. 990.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV.* Behandelt man die durch Verschmelzen von sulfurierter Metanilsäure mit Alkali erhältliche Amidophenolsulfosäure (III) mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so geht sie zum gröfsten Teil in eine neue Isomere, die Amidophenolsulfosäure IV, über. Das gleiche Produkt erhält man beim Sulfurieren des m-Amidophenols mittels konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Die Säure soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 1023. DRP. 70 788. 9/7. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus gemischten Kongofarbstoffen, welche Amidophenolsulfosäure als Komponente enthalten.* Die gemischten Diazofarbstoffe aus 1 Mol. Tolidin, 1 Mol. Amidophenolsulfosäure III und 1 Mol. m-Phenylendiamin, bezw. Resorcin vereinigen sich mit einem weiteren Molekül der Diazoverbindungen aromatischer Sulfosäuren zu Baumwollfarbstoffen, welche im Gegensatz zu den nach den Angaben des Patentes No. 46 328 erhältlichen Produkten nicht braun, sondern dunkelbordeaux u. korinthartig färben. Die Farbstoffe besitzen folgende Konstitution:

$$\text{Tolidin} < \begin{matrix} \text{Amidophenolsulfosäure III} \\ \text{m-Phenylendiamin—Naphthionsäure.} \end{matrix}$$

Die Amidophenolsulfosäure III wird erhalten durch Verschmelzen von sulfurierter Metanilsäure mit Ätzalkalien. (Patentbl. **14**. 1094. DRP. 71 182. 13/7. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure.* Wertvolle, Baumwolle direkt färbende Diazofarbstoffe werden durch Kupplung der Amidophenolsulfosäure III mit Tetrazodiphenyl, bezw. Tetrazoditolyl nach dem üblichen Verfahren erhalten. Die Amidophenolsulfosäure III wird durch Verschmelzen der durch Sulfurieren der m-Sulfanilsäure erhaltenen Anilin-o-disulfosäure mit Alkali gewonnen. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 228. 13/7. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen aus diazotierter Amidophenolsulfosäure.* Die durch Verschmelzen von sulfurierter Metanilsäure mit Ätzalkalien entstehende Amidophenolsulfosäure läfst sich diazotieren und dann mit Phenolen, Aminen etc. zu wertvollen Azofarbstoffen vereinigen. Von den nach den Angaben der Patentschrift Nr. 45 994 erhältlichen Produkten unterscheiden sich die hier in Frage kommenden Farbstoffe durch ihre Fähigkeit, mit Thonerde, Chromoxyd etc. Lacke zu bilden.

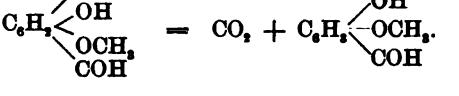
Die erhaltenen Nüanzen bewegen sich zwischen Orange und Rotbraun. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71230. 13/7. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure.* Die Monoazofarbstoffe aus Diazokörpern u. der Amidophenolsulfosäure III, welche durch Verschmelzen von sulfurierter Metanilsäure entsteht u. die Konstitution $NH_2:OH:SO_3H = 1:3:4$ besitzt, zeigen die wertvolle Eigenschaft, mit Thonerde, Chromoxyd etc. verschieden gefärbte Lacke zu bilden, ein Verhalten, welches vermutlich auf die benachbarte Stellung der Hydroxyl- und der Sulfogruppe zurückzuführen ist. Die Farbstoffe eignen sich hauptsächlich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide etc. und erzeugen gelb- bis rot-orange Nüancen. Zur Anwendung kommen die Diazoverbb. von Anilin, dessen Homologen und Sulfosäuren, von Amidoazokörpern und von Naphtylaminsulfosäuren. (Patentbl. **14**. 1095. DRP. 71 229. 13/7. 92.)

D. Korda, Paris, *Apparat zur Ozonerzeugung mit Hilfe eines elektrischen Drehfeldes.* Durch Anwendung mehrphasiger Wechselströme wird ein elektrisches Drehfeld hergestellt, welches zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugt. Der zu ozonisierende Sauerstoff wird auf diese Weise möglichst ausgiebig bearbeitet. Zur Spannungserhöhung der Entladungsstrahlen des mit geringer Spannung eingeführten Wechselstromes werden unter Benutzung der Kapazität des Ozonisierapparates Selbstinduktionsspulen eingeschaltet, wobei zur Konzentrierung der Entladungsstrahlen ein Körper von hoher Dielektrizitätskonstante angeordnet werden kann. Der mit hoher Spannung zugeführte Sauerstoff dient infolge seiner Expansion gleichzeitig zur Kühlung der Ozonröhren. (Patentbl. **14**. 1196. DRP. 72 050. 26/1. 92.)

G. Wendt, Berlin, *Darstellung aromatischer Sulfosäuren in Gegenwart von Infusorienerde.* Das Verfahren besteht darin, dafs die aromatischen Verbb. in Ggw. von Infusorienerde mit Schwefelsäure behandelt werden; hierbei ist es notwendig, dafs die aromatischen Verbb. flüssig sind oder sich im gelösten Zustande befinden. An einer Reihe von Beispielen wird nachgewiesen, dafs durch das Zumischen der Infusorienerde zu dem Sulfurierungsgemisch das Sulfurierungsvermögen der Schwefelsäure erhöht wird. (Patentbl. **14**. 1155. DRP. 71 556. 16/11. 92.)

F. v. Heyden Nachfolger, *Darstellung von Vanillin.* Wird Aldehydoguajacolcarbonsäure erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab, und es bleibt Aldehydoguajacol, das ist Vanillin, zurück:



Diese Abspaltung der Kohlensäure geschieht am besten durch Erhitzen der freien Säure oder eines ihrer Salze, z. B. des Silbersalzes, über 180°. Man kann auch W., verdünnte Säure, Salzlösungen oder irgend eine andere nicht direkt reagierende Flüssigkeit hinzusetzen und führt dann die Kohlensäureabspaltung zweckmäfsig im Druckapparat aus.

Statt der Aldehydoguajacolcarbonsäure kann man auch Abkömmlinge derselben, wie Amid, Ester etc., anwenden, welche während des Erhitzens durch das W. zunächst verseift werden. (Patentbl. **15**. 37. DRP. 72 600. 26/3. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Januar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 7. 14. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Bary, *Die Zusammensetzung wässeriger Salzlösungen nach den Brechungsexponenten.* Bereits durch frühere Unterss. (**92**. I. 769) hat Vf. gezeigt, daſs die Kurven, durch die man die Brechungsexponenten der Lsg. eines u. desselben Salzes bei verschiedener Konzentration darstellen kann, gewisse Veränderungen zeigen, aus denen man auf die Bildung neuer Verbb. in der Fl. schlieſsen muſs. Untersucht man z. B. Na-Nitrat in Lsg., die 3,9—38,9% enthalten, so beobachtet man, daſs die die Brechungsexponenten als Funktion der Menge des Salzes in 100 Lsg. darstellende Kurve aus drei Geraden besteht. Die erste Gerade geht von 3,9—11,59%, die zweite von 11,59—28,2% und die dritte von da bis zur Sättigung. An den Schnittpunkten dieser Kurven entspricht die Zus. der Fl., die alsdann 11,59 u. 28,2% Salz enthält, den Formeln $NaNO_3 + 36H_2O$ und $NaNO_3 + 12H_2O$. Man muſs also annehmen, daſs bei der Lsg. einer geringen Menge des Nitrats, zuerst das Hydrat mit $36H_2O$ entsteht, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist u. sich mit dem überschüssigen W. vermischt. Je mehr man von dem Salze zusetzt, um so mehr bildet sich auch von diesem Hydrat, bis kein freies W. mehr übrig bleibt. Dann wandelt sich das Hydrat mit $36H_2O$ in das mit $12H_2O$, bis dieses allein in der Lsg. ist. In der dritten Phase verliert endlich auch dieses Hydrat W., um ein neues Hydrat zu geben, dessen Formel man nicht angeben kann, weil es sich in der Lsg. nicht allein findet, auſser bei einer Konzentration, die höher ist als die Sättigung.

Die bisherigen Verss. wurden nur mit relativ konz. Lsgg. angestellt, wobei sich nicht feststellen lieſs, wie weit die Resultate im Einklange mit der Hypothese von SVANTE ARRHENIUS über die Dissociation der Salze in ihre Ionen standen. Vf. hat daher mit einem besseren Instrumente auch die Brechungsexponenten sehr verd. Lsgg. bestimmt. Nimmt man die Theorie von ARRHENIUS an, so läſst sich das Resultat dieser Verss. dahin fassen, daſs die dissociierten Salze sich in Bezug auf die Brechung so verhalten, als ob die Dissociation nicht vorhanden wäre. (C. r. **118**. 71—73. [8/1.*].)

SACHSSE.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. Teil VI. (Mit einer Textfigur.) Das graphochemische System der Oxyde und Oxydkombinationen.* Vf. trägt die physikalischen Eigenschaften der Oxyde graphisch in einem Koordinatensystem auf. (Z. physik. Chem. **12**. 663—69.) NERNST.

G. Bakker, *Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase.* Der wesentlich mathematische Inhalt der Notiz gestattet leider keinen kurzen Auszug, bemerkt sei nur, daſs nach Vf. das Entropiedifferenzial eines einheitlichen Stoffes sich aus drei totalen Differenzialen zusammensetzt, von denen das erste die Zunahme der kinetischen Energie der Moleküle, das zweite die zu Dichtigkeitsänderungen verbrauchte Arbeit und das dritte die Änderung der Disgregation des Moleküles enthält; jede dieser Energiegröſsen wird natürlich durch die absolute Temperatur dividiert. (Z. physik. Chem. **12**. 670—78. Schiedam.) NERNST.

A. Fock, *Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen. (Mit einer Textfigur.)* Lsgg. der beiden isomorphen Doppelsalze $2KCl.CuCl_2.2H_2O$ und $2NH_4Cl$.

$CuCl_2.2H_2O$ wurden bei 17° zur Krystallisation gebracht; sobald sich eine genügende Menge Mischkrystalle abgesetzt hatte, wurden diese u. eine Probe der dazu gehörigen Lsg. analysiert, indem der KCl- u. NH_4Cl-Gehalt bestimmt wurde. Die Mischungsreihe hat bei einem Gehalt von 27,77% bis zu 54,87% vom ersteren Doppelsalz eine Lücke; im Sinne der Theorie (Roozeboom, **92**. I. 5) sind diese beiden Arten von Krystallen mit der gleichen Lsg. im Gleichgewicht. Die Anwendung des vom Ref. aufgestellten Verteilungssatzes würde verlangen, dafs beide Doppelsalze in fester und flüssiger Lsg. gleiches Molekulargewicht besitzen, weil annähernd Proportionalität zwischen ihren Konzentrationen in beiden Zuständen stattfindet. Dieses Resultat ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da die Doppelsalze in flüssiger Lsg. weitgehend dissociiert sind und kaum abzusehen ist, wie es in fester Lsg. ebenso sein sollte. (Vf. macht keine Angaben über den absoluten Gehalt der flüssigen Lsgg.; vermutlich sind diese viel zu konzentriert, als dafs eine Anwendung des Verteilungssatzes gestattet wäre. D. Ref.)

Ein zweiter Fall, den Vf. in gleicher Weise untersuchte, war das Salzpaar K_2SO_4 u. $(NH_4)_2SO_4$; auch hier zeigte sich, dafs die Konzentrationen des Ammoniumsulfats in flüssiger und in fester Lsg. einander proportional waren, und im Sinne des Verteilungssatzes müfste nach Vf. auf das überaus unwahrscheinliche Resultat geschlossen werden, dafs jenes Salz in fester Lsg. ebenso weitgehend, nämlich fast vollständig dissociiert ist wie in flüssiger. (Allein bei Lsgg., die, wie die obigen, nicht viel weniger Salz als W. enthalten, darf man doch nicht von „fast vollständiger Dissociation" sprechen, und die Anwendung des Verteilungssatzes verbietet sich bei derartigen Lsgg. vollständig! D. Ref.) (Z. physik. Chem. **12**. 657—62. II. Chem. Lab. Berlin.) Nernst.

K. Auwers, *Über kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol. (Mit 5 Textfiguren.)* Durch Ewing hat Vf. eine Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen ausführen lassen, die durch Auflösung von Alkoholen, Phenolen, Oximen, Merkaptanen, Thiophenolen, Ketoverbb., Säureamiden, Azokörpern, Nitro- u. Nitrosoverbb. u. einiger anderer stickstoffhaltiger Substanzen in Benzol erzeugt werden. Das überaus reichhaltige Beobachtungsmaterial findet sich übersichtlich in Kurven eingetragen. Folgende allgemeine Resultate haben sich ergeben: Das Benzol ist ein bei Gefrierpunktsbestimmungen durchaus brauchbares Lösungsmittel, doch darf man sich nicht mit einer einzigen Bestimmung begnügen, sondern mufs eine längere Versuchsreihe anstellen unter besonderer Berücksichtigung der verdünnteren Lsgg. Bei graphischer Auftragung der gewonnenen Versuchsresultate wird jeder Kundige auf das Molekulargewicht mit ziemlicher Sicherheit aus dem Verlaufe der Kurve schliefsen. Nur bei Säuren, die besonders zur Bildung von Doppelmolekülen neigen, wird man zweckmäfsiger Lösungsmittel von gröfserer dissociierender Kraft, wie Eisessig oder Phenol anwenden. Wenn es sich um die Auswahl unter relativ wenig verschiedenen Molekulargewichten handelt, so wird die Anwendung hydroxylhaltiger Verbb. für Benzol und ähnlich wirkende Lösungsmittel allerdings bedenklich.

In einzelnen Fällen läfst sich aus dem kryoskopischen Verhalten ein Schluls auf die Konstitution ziehen. Wenn z. B. bei aliphatischen Substanzen Gefrierpunktsanomalien auftreten, so darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schliefsen. Ferner ist bis jetzt noch keine Ausnahme von der Regel bekannt, dafs die Säuren in Benzollsg. bei mittlerer Konzentration bimolekular erscheinen, während sie in Eisessig sich durchgehends normal verhalten. Liefert eine Substanz daher in Eisessig u. Benzol nahe die gleichen, von der Konzentration nur wenig beeinflufste Molekulargewichte, so ist sie keine Säure; findet man dagegen das Molekulargewicht in Benzol doppelt so grofs, als in Eisessig, so spricht dies für den Säurecharakter der betreffenden Substanz. Die Gefrierpunktsmethode tritt also in gewisser Hinsicht der Bestimmung der elektrischen Leitfähig-

keit wss. Lagg. ergänzend an die Seite, indem sie die Unters. in W. unlöslicher Substanzen ermöglicht. (Z. physik. Chem. **12**. 689—722. Lab. Heidelberg.) NERNST.

A. Binz, *Über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate.* (Z. physik. Chem. **12**. 723—41. — C. **98**. II. 261.) NERNST.

J. J. van Laar, *Über die Dissociationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure.* Vf. wiederholt die Berechnungen, welche OSTWALD, ARRHENIUS u. a. in jüngster Zeit bezüglich der elektrolytischen Dissociation des Wassers auf Grund ihrer Beobachtungen angestellt haben; da Vf. selber weder in Rechnung, noch in Beobachtung neues erbringt, so können seine Bemerkungen wohl auf sich beruhen bleiben. (Z. physik. Chem. **12**. 742—50.) NERNST.

J. C. Cain, *Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Äthylalkohol. (Mit 5 Textfiguren.)* Eine Mischung von Säure u. Alkohol liefs Vf. in geschlossenen Röhren bei konstanter Temperatur einige Zeit auf einander einwirken, worauf durch Titration auf die übriggebliebene Salzsäure die Menge des gebildeten Chloräthyls, bezw. W. ermittelt wurde. Der angewandte A. wurde sorgfältig getrocknet; die Mischungen wurden durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas hergestellt. Das Gewicht der angewandten Mischung betrug gewöhnlich 0,7 g. Bei Zimmertemperatur geht die Rk. so langsam vor sich, dafs derartige Gemische ihren Titer Wochen lang unverändert behalten; bei 80—100° geht sie mit gut meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Die Rk. ist umkehrbar, indem Gemische von Äthylchlorid und W. Salzsäure und A. bilden.

Die über den Geschwindigkeitsverlauf angestellten Versuche ergaben, dafs Zusatz von A. und von W. verzögernd wirkt; ebenso wirkt Chloräthyl, jedoch ist dessen Einfluſs auffallend gering. Eine Berechnung seiner Resultate vom Standpunkte der chemischen Kinetik hat Vf. nicht angestellt.

Der Gleichgewichtszustand in seiner Abhängigkeit vom Mengenverhältnisse der reagierenden Komponenten wurde bei 99° für eine Anzahl Mischungen bestimmt; die Erhitzungsdauer betrug in der Regel 100—300 Stdn. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung verlangt für diesen Fall:

$$\frac{\text{Alkohol} \times \text{Salzsäure}}{\text{Chloräthyl} \times \text{Wasser}} = \text{Konst.}$$

Die Prüfung dieser Beziehung findet sich in der nachfolgenden Tabelle, in welcher die Zahlen der drei ersten Kolumnen die angewandten Äquivalente bezeichnen:

C_2H_6O	HCl	H_2O	Konstante	Grenze	
				gefunden	berechnet
100	39,06	0	8,05	93,35	93,61
100	36,10	0	8,16	94,07	94,24
100	53,63	199,5	10,09	72,22	69,17
100	46,76	139,58	8,80	76,35	75,71
100	39,06	43,73	8,04	87,22	87,68
100	39,06	83,71	7,49	81,52	83,07

Der Wert der Konstanten liefert im Mittel 8,44; mit diesem Mittelwerte sind die in der letzten Kolumne bezeichneten Grenzwerte berechnet. Wenn äquivalente Mengen von A. und Säure auf einander wirken, so würden rund 75% von der Säure umgesetzt werden, und es wirkt also Salzsäure, wie zu erwarten, viel stärker, als die organischen Säuren auf Alkohol ein. (Z. physik. Chem. **12**. 751—61. Lab. Tübingen.) NERNST.

G. Carrara, *Einfluſs der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Kohlenstoffbindung.* (Z. physik. Chem. **12**. 766—68. — C. **93**. II. 134.) NERNST.

A. Ghira, *Über das Molekularvolum einiger Borverbindungen.* (Z. physik. Chem. **12**. 768—69. — C. **93**. II. 195.) NERNST.

G. Carrara, *Über das polymere Thiophosgen.* (Z. physik. Chem. **12**. 769—71. — C. **93**. II. 199.) NERNST.

F. Zecchini, *Über einen bemerkenswerten Fall von anomaler Vermehrung im Brechungsvermögen der phenylierten Basen.* (Z. physik. Chem. **12**. 771—72. — C. **93**. II. 557.) NERNST.

F. Kohlrausch, *Über Lösungen von Natriumsilikaten, insbesondere auch über einen Einfluſs der Zeit auf deren Konstitution.* (Z. physik. Chem. **12**. 773—91. — C. **93**. I. 74.) NERNST.

Organische Chemie.

A. Ladenburg, *Über die Hydrierungsmethode durch Natrium und Alkohol.* Die Priorität für die Wasserstoffadditionsmethode durch Behandlung mit Natrium u. A. kann BAEYER nicht zugeschrieben werden, da dieser bei Anwendung dieser Behandlung weder eine Wasserstoffaddition beabsichtigte, noch eine solche erreichte, sondern nur Chlor durch Wasserstoff ersetzte. Die Methode, die von WISCHNEGRADSKY zuerst beschrieben wurde, ist erst durch den Vf. einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig geworden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 78. 22/1.) BODLÄNDER.

J. Baruch, *Über die Konstitution der Stearolsäure.* V. MEYER und JACOBSON erteilten der Stearolsäure unter Vorbehalt neuer Beweise die Formel: $C_8H_{17}C:C(CH_2)_7.COOH$, welche Vf. bestätigte. Stearolsäure nimmt unter Einw. von konz. H_2SO_4 1 Mol. W. auf und giebt *Ketostearinsäure* (I.); Ketostearinsäure geht mit Hydroxylamin in *Ketoximstearinsäure*, wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren (II. und III.) über.

I. $C_8H_{17}.\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}.CH_2.(CH_2)_7.COOH$; II. $C_8H_{17}.\overset{\displaystyle NOH}{\overset{\|}{C}}.(CH_2)_8COOH$; III. $C_8H_{17}.\overset{\displaystyle HON}{\overset{\|}{C}}.(CH_2)_8COOH$.

Durch konz. H_2SO_4 bei 100° erleiden die Verbb. die BECKMANN'sche Umlagerung (IV. und V.):

IV. $C_8H_{17}NH.CO.(CH_2)_8.CO_2H$; V. $C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_8CO_2H$,

die mit rauchender HCl bei 180—200° die Spaltungsprodd. Oktylamin u. Pelargonsäure und Sebacinsäure und 9-Amininononansäure geben:

$C_8H_{17}.NH_2$	und	$C_8H_{17}.COOH$;	$C_8H_{16}(COOH)_2$	und	$NH_2(CH_2)_8COOH$
Oktylamin		Pelargonsäure	Sebacinsäure		9-Amininononansäure.

Aus der Formel $C_8H_{17}C:C(CH_2)_7.CO_2H$ für Stearolsäure ergeben sich folgende Formeln für:

$C_8H_{17}.C.H$
$H:\overset{\displaystyle (CH_2)_7COOH}{\overset{\|}{C}}$; *Ölsäure*

$C_8H_{17}.C.H$
$HO_2\overset{\displaystyle (CH_2)_7C.H}{\overset{\|}{C}}$; *Elaïdinsäure*

$C_8H_{17}.CO.CO.(CH_2)_7CO_2H$ *Stearoxylsäure.*

1. *Ketostearinsäure*, $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_8.CO_2H$, weiſse, glänzende Blättchen aus A., F. 76°; swl. in k. A., ll. in h. A. — *Ketostearinsäureäthylester*, $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_8$

$CO_2.C_2H_5$, glänzende, weiſse Blättchen, F. 41°. — 2. *Ketoximstearinsäure*, weiſse, krystall. M. Beständig gegen Alkalien, durch sd. Säuren in Hydroxylamin u. Ketostearinsäure zers. Bei der Umlagerung nach BECKMANN entstehen weiſse, in A. ll. Kryställchen, F. 70—80°: Gemenge der *Oktylamidosebacinsäure*, $C_8H_{17}NH.CO.(CH_2)_8.CO_2H$, mit *Nonoyl-9-amininononansäure*, $C_8H_{17}.CO.NH(CH_2)_8.CO_2H$, wurde nicht getrennt. Durch Spaltung mit HCl wurden aus dem Gemenge erhalten: Pelargonsäure, Sebacinsäure, n-Oktylamin und 9-Aminononylsäure. Aus 20 g Ketoximstearinsäure wurden gewonnen: 4 g Pelargonsäure, 3 g n-Oktylamin, 5 g Sebacinsäure und 4 g q-Aminononylsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 172—76. 22/1. [8/1.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) HEFELMANN.

J. Baruch, *Nachtrag zur Spaltung der Behenolsäure.* In der kürzlich erschienenen Arbeit (**93**. II. 422) war es zweifelhaft geblieben, ob das Prod. der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Behenolsäure die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ oder $C_{22}H_{42}O_3$ besitze. Eine neue Analyse des Äthylesters stimmte auf die Formel: $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}CO_2.C_2H_5$, und die früher als *Oxybrassidinsäure* bezeichnete Säure ist nunmehr als *Ketobehensäure*, $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.CO_2H$, anzusprechen. Wie die Ketostearinsäure läſst sich diese Säure oximieren u. liefert ein nicht getrenntes Gemenge der *Ketoximbehensäure*:

$$C_8H_{17}.\overset{\ddot{N}.OH}{C}.(CH_2)_{12}.CO_2H \quad \text{und} \quad C_8H_{17}.\overset{HO\ddot{N}}{C}.(CH_2)_{12}.CO_2H,$$

als deren Spaltungsprodd. auſser Pelargonsäure u. Amino-13-triskaidekansäure noch Oktylamin u. *n-Dodekandicarbonsäure*, $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$, auftreten.

Der Zerfall der Ketoximbehensäuren findet nach folgendem Schema statt:

Umlagerungsprodukte:

I. $C_8H_{17}.NH.CO.(CH_2)_{12}CO_2H$ — II. $C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_{12}CO_2H.$

Spaltungsprodukte:

$C_8H_{17}NH_2$ n-Oktylamin — $C_8H_{17}CO_2H$ Pelargonsäure.

$CO_2H.(CH_2)_{12}CO_2H$ n-Dodekandicarbonsäure — $NH_2.(CH_2)_{12}CO_2H$ Amino-13-triskaidekansäure.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 176—77. 22/1. [8/1.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HEFELMANN.

A. Michael, *Über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Äthern ungesättigter Säuren.* (4. Mittl. vgl. **92**. I. 282.) Acetylendicarbonsäureäther addiert Natriummalonsäureäther nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C.COOC_2H_5 \\ \ddot{C}.COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2C(COOC_2H_5)_2 = \begin{matrix} (H_5C_2OOC)_2CH\ .\ C.COOC_2H_5 \\ H\ddot{C}.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Da der so entstehende Ä. nicht ohne Zers. zu reinigen ist, wurde er verseift u. bildet dabei unter Verlust von CO_2 *Akonitsäure*, F. 186°. Auf analoge Weise wird Natriumäthenyltricarbonsäureester zu Acetylendicarbonsäureester addiert. Das hierbei entstehende Öl entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$. Aus Phenylpropiolsäure- u. Natriummalonsäureester entsteht durch Addition ein Äther (I.) u. aus diesem durch Verseifung unter Verlust von CO_2 eine Säure (II.), F. 154—155°, deren Silbersalz unl. in k. W. ist. Benzalaceton und Natriumacetessigester vereinigen sich zu einer Verb. (III.),

I. $C_6H_5.C:CH.COOC_2H_5$ $H\dot{C}.(COOC_2H_5)_2$ — II. $C_6H_5.C:CH.COOH$ $H_2\dot{C}.COOH$ — III. $C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3$ $H_2C.CO.\dot{C}H.COOC_2H_5$

F. 155—157°, die bei der Verseifung unter CO_2-Verlust und Abspaltung von H_2O in ein Öl, K. 197—198,5°, $C_{18}H_{14}O$, übergeht. — Durch diese Verss. und solche, die noch später mitzuteilen sind, kommt Vf. zu dem folgenden Salze: „Ungesättigte Körper von der Konstituion R.CH:CH.X oder R.C:C.X, worin R irgend ein positiv oder negativ organisches Radikal und X ein stark negatives Radikal bedeutet, vermögen sich in der Art mit Natriummalon- und -acetessigäther, sowie Derivaten derselben und verwandter Körper, zu vereinigen, dafs Natrium an den, nach dem positiv-negativen Gesetz, negativen ungesättigten Kohlenstoff, und der Rest der Verb., unter Kohlenstoffbindung an den relativ-positiven, ungesättigten Kohlenstoff sich anlagern. (J. pr. Chem. **49**. 20—25. 4/1. Bonchurch. Isle of Wight.) FROMM.

G. de Sanctis, *Gebundene Fettsäuren im Lanolin.* Vf. verseifte das Wollfett mit alkohol. Natron. Die Natronseifen wurden dann in Bleiseifen verwandelt und diese nach ihrem Verhalten zu A. und Ä. in drei Gruppen geschieden, aus denen dann Cerotinsäure, Palmitinsäure, normale Capronsäure u. Ölsäure erhalten wurden. Eine quantitative Trennung war nicht möglich, doch teilt Vf. zur Orientierung über die Mengenverhältnisse mit, dafs er aus 69 g Säuregemisch 32,5 g Cerotinsäure, 12 g Palmitinsäure, 2,2 g normale Capronsäure und 3,7 g Ölsäure erhalten habe, wobei dann ein Verlust von ca. 18 g bleibt. Als die Natronseifen mit Schwefelsäure zers. und mit Wasserdämpfen destilliert wurden, ging mit diesen etwas Stearinsäure, Isovaleriansäure und normale Buttersäure über. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 310—17. [26/12.* 93.].) SACHSSE.

E. Haworth und **W. H. Perkin jr.**, *Synthese von Pentamethylencarbonsäure, Hexamethylencarbonsäure, Hexahydrobenzoësäure und Azelainsäure.* Durch Reduktion von 1500 g Trimethylencyanid nach der Methode von GUSTAVSON und DEMJANOFF wurden 90 g eines Prod. erhalten, welches für Pentamethylendibromid angesehen werden konnte, aber nach den daraus entstandenen Prodd. hauptsächlich aus Tetramethylenbromid bestand. Das Hauptprod. der Einw. dieses Bromids auf Natriummalonsäureester war *1 : 1-Pentamethylendicarbonsäure*, $C_5H_8(CO_2H)_2$, bei Dest. dieser Säure wurde eine Monocarbonsäure erhalten, welche identisch ist mit der Säure, welche WISLICENUS und GÄRTNER aus dem aus Adipinsäure dargestellten ringförmigen Ketopentamethylen erhalten haben. Bei Dest. des Öles, aus welchem die Pentamethylendicarbonsäure abgeschieden worden war, wurde eine höher sd. Säure, die *Hexamethylencarbonsäure*, erhalten, welche mit der von ASCHAN aus Benzoësäure dargestellten *Hexahydrobenzoësäure* identisch ist. Aufser diesen beiden durch Einw. gleicher Moleküle Natriummalonsäureester und Penta-, resp. Tetramethylenbromid erhaltenen Dicarbonsäuren wurde auch eine *Tetracarbonsäure* isoliert, welche durch die Einw. von 1 Mol. Pentamethylenbromid auf 2 Mol. Malonsäureester entstanden ist. Diese Säure spaltete bei der Erhitzung CO_2 ab u. ging in *Heptandicarbonsäure* über, welche mit der durch Oxydation von chinesischem Wachs entstehenden *Azelainsäure* identisch ist. Durch Bromierung von Pentamethylencarbonsäure und nachherige Entfernung von HBr wurde eine *Pentamethenylendicarbonsäure* erhalten, welche mit der von WISLICENUS und GÄRTNER aus Hydroxypentamethylencarbonsäure dargestellten identisch ist. Diese Säure von der Formel $H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH\\ CH_2.C.CO_2H\end{matrix}$ ist der Benzoësäure ähnlich, hat gleichen F. und sublimiert sehr leicht. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 36. 19/1.) BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn und **A. P. N. Franchimont**, *Krystallisierte Ammoniakderivate der Kohlenhydrate.* (Vorläufige Mitteilung.) Die direkte Umwandlung der Kohlenhydrate in krystallisierte Ammoniakderivate ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. In diese Klasse gehörige Basen wurden nur als sirupöse Substanzen er-

halten, von welchen Salze gewonnen wurden, so das Glucosaminchlorhydrat durch Kochen des Chitins von Käfern (F. TIEMANN), ferner Salze des Isoglucosamins und des Acrosamins (E. FISCHER **87**. 1491) durch Reduktion der betr. Osazone.

Die direkte Umwandlung der Kohlenhydrate in krystallisierte, basische Körper mittels Ammoniak ist sowohl für die reine Chemie als auch für die Pflanzenphysiologie von Interesse. Die Kohlenhydrate sind die primären Assimilationsprodd. der Pflanzen, und können die erwähnten Basen bei dem Übergang der Kohlenhydrate in stickstoffhaltige Pflanzensubstanzen eine intermediäre Rolle spielen.

Im Anfang des Jahres 1893 beobachteten Vff. die Bildung von *d-Glucosamin* (kleine Nädelchen, giebt beim Kochen mit $^1/_{10}$N.-Schwefelsäure das Ammoniak ab; isomer mit dem Glucosamin aus Chitin) beim Lösen der zwei Pentaacetate der Glucose in alkoh. Ammoniak. Dieselbe Base entsteht, wenn man eine Lsg. von d-Glykose in methylalkoh. Ammoniak einige Wochen sich selbst überläfst. Die Ggw. von Ammoniak erhöht überhaupt in bemerkenswerter Weise die Löslichkeit der Kohlenhydrate in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol.

Milchzucker und Galaktose lösen sich gleichmäfsig in methylalkoh. Ammoniak und bilden in diesen Lsgg. nach einiger Zeit krystallisierte Basen, von welchen das Laktosamin scheinbar ein Aldehydammoniak ist. Dasselbe giebt NH_3 beim Kochen mit $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 ab. Eine Lsg. von Fruchtzucker in methylalkohol. (auch äthylalkohol.) Ammoniak bildet langsam zwei basische Körper von gleichem Stickstoffgehalt wie das α-Glucosamin, und zwar einen amorphen glasartigen u. einen krystallisierten (vielleicht Isomere). Wahrscheinlich liegt hier im reinen Zustande das Isoglykosamin von E. FISCHER vor, welches von diesem Forscher mittels salpetriger Säure in Fructose übergeführt wurde.

Das *Fructosamin* ist beständiger als d-Glucosamin und *Lactosamin*, von welch' letzterem eine wss. Lsg. nach einiger Zeit nach Ammoniak riecht. Der Stickstoff läfst sich aus Fructosamin durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 nicht austreiben und mufs bei dessen Bestimmung nach der KJELDAHL'schen Methode, vielleicht infolge einer inneren Kondensation und Bildung von Substanzen mit Stickstoffkernen, lange erhitzt werden.

Vff. bezeichnen obige Verbb. einstweilen mit dem Namen *Osamine*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 286—89. [Oktober 1893.] Amsterdam-Leide.) WACHTER.

A. P. N. Franchimont, *Über die zwei Pentacetate der Glucose*. Schon im Jahre 1879 drückte Vf. gelegentlich der Mitteilung über die Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Glucose Zweifel hinsichtlich der Auffassung der Glucose als Aldehyd aus, da das erhaltene Acetat keine der Eigenschaften der Aldehyde zeigte. COLLEY bemerkte im Jahre 1870 auf Grund des Chloracetats der Glucose, welches kein Aldehyd war, dafs die Glucose wohl ein Oxyd analog dem Äthylenoxyd sein könnte.

Da die Aldehyde Verbb. durch Addition mit Alkoholen bilden können, so ist es leicht, zu begreifen, dafs die Glucose mit fünf Alkohol- u. einer Aldehydgruppe nicht nur in einer Rk. zwischen zwei Molekülen, sondern auch durch intramolekulare Rk. eine gewisse Anzahl von Isomeren würde bilden können, welche alle des Aldehydcharakters entblöfst wären. Das Verhalten der Glucose in mehreren Fällen als Aldehyd, in anderen als Oxyd deutet auch auf Tautomerie hin; gleichwohl ist der W.-Austritt nicht ausgeschlossen.

Die Existenz von zwei Pentacetaten der Glucose ist vom Vf. bewiesen. Beide krystallisieren gut und unterscheiden sich durch FF., Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln u. Drehungsvermögen. Beide sind rechtsdrehend, und zwar das eine sehr stark, das andere sehr schwach.

Nimmt man die Einw. einer der Hydroxylgruppen auf die aldehydische Funktion desselben Moleküls oder die Tautomerie an, so betrachtet man dieselben dann als

Derivate eines Alkoholoxydes; nimmt man aufserdem an, dafs sich das Hydroxyl am zweiten Kohlenstoffatom an dieser Rk. beteiligt, so kann nur ein Pentacetat resultieren. In diesem Falle würden die beiden Pentacetate stereoisomer sein.

Bei der Annahme, dafs die zwei Pentacetate Derivate derselben Form der Glucose, nämlich des Oxyds 1,2 ist, welches fünfasymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, sieht man sofort, dafs sie Stereoisomere des ersten Kohlenstoffatoms (C mit der Carbonylgruppe) sein können.

Das chemisch identische Verhalten der beiden Pentacetate spricht nicht für eine Strukturisomerie. Durch Ammoniak entstehen dieselben Zersetzungsprodd. (Acetamid u. ein Glucosamin). Das Acetat mit dem höheren F. wird beim Erhitzen mit Chlorzink (bei Ggw. eines Lösungsmittels und auch ohne ein solches) in das andere umgewandelt, während diese Umwandlung beim bloſsen Erhitzen für sich nicht geschieht — ein Verhalten, welches mit der Voraussetzung der Stereoisomerie der beiden Acetate im Einklang steht. Bisher kennt man nur ein Beispiel einer solchen Isomerie bei den Oxyden, und zwar das Propylenoxyd (Lebel). (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **12**. 310—314. [24/6.* 93.] Amsterdam. K. Akad. d. Wiss.) · Wachter.

Ferd. Tiemann, *Isozuckersäure*. Vf. hat die Bedingungen für die Reindarstellung dieser durch Oxydation des Glucosamins entstehenden und von ihm schon mehrfach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 246; **19**. 1257) untersuchten Säure genauer durchforscht und ist dadurch zu der gegen früher etwas abweichenden Formel $C_6H_8O_7$ gelangt. Die *Isozuckersäure* enthält mithin im krystallisierten Zustande unzweifelhaft 1 Mol. H_2O weniger, als früher aus den Ergebnissen noch nicht völlig reiner Präparate irrtümlich gefolgert worden war. Die krystallisierte Isozuckersäure ist daher auch nicht Tetroxyadipinsäure, sondern als eine aus der Tetroxyadipinsäure durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O entstandene Verb. aufzufassen. Vf. bezeichnet die hypothetische Tetroxyadipinsäure als *Norisozuckersäure*. Die Isozuckersäure mufs als ein Dihydroxylderivat einer tetrahydrierten Furfuran-α-α'-dicarbons., $<\begin{matrix}CH.OH—CH.OH—\\CH.CO_2H—CH.CO_2H\end{matrix}>$, angesehen werden. Die aus der Isozuckersäure darstellbaren Salze, Äther, Amide etc. sind aber nur teilweise als ihre direkten Derivate, zum anderen Teil als Derivate der um 1 Mol. H_2O reicheren Norisozuckersäure anzusehen. Von diesen Derivaten werden vom Vf. die folgenden genauer beschrieben: *Norisozuckersäurediäthylester*, $C_4H_8O_4(CO_2.C_2H_5)_2$, wird auf die früher (s. die obigen Citate) beschriebene Weise dargestellt, krystallinisch, F. 73°, verliert bereits bei 24-stündigem Verweilen im Luftpumpenexsikkator 1 Mol. H_2O und geht in *Isozuckersäurediäthylester*, $C_4H_6O_5(CO_2.C_2H_5)_2$, über. Derselbe bildet, auf die Weise dargestellt, eine krystallinische, bei 101° schm. M., die nach der Auflösung in trockenem Chlf. und Verdampfung des Lösungsmittels unter völligem Ausschluſs von W. als Öl erhalten wird, das bisher noch nicht wieder zum Krystallisieren zu bringen war, aus der Luft aber sehr leicht W. anzieht und dadurch in den bei 73° schm. Norisozuckersäureester übergeht. — Der *Norisozuckersäuredimethylester*, F. 51°, ist schwieriger in gröſseren Mengen zu erhalten als der Äthylester.

Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester, $(CHO.CO.CH_3)_4(CO_2.C_2H_5)_2$, bildet sich bei Einw. von Chloracetyl auf den Norisozuckersäurediäthylester, gelblich weifse, krystallinische und leicht zers. M., F. 47°, die bei Einw. von W. sofort in den *Diacetylisozuckersäurediäthylester*, $C_4H_4O(OCO.CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$, übergeht, der bei 49° schm. und gegen h. W. beständiger ist, als das Tetracetylderivat. *Diacetylnorisozuckersäure*, $HO_2C.CH.OH.CH(OCOCH_3)CH(OCOCH_3)CH.OH.CO_2H$, weifse Krystallnadeln, die bei 174° schm. und beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von H_2O in *Diacetylisozuckersäure* übergehen, die ebenfalls bei 174° schm. und in wss. Lsg. alsbald in Diacetylnorisozuckersäure zurückverwandelt wird. — Vf. beschreibt ferner

verschiedene Salze der Norisozuckersäure und Isozuckersäure, worauf wir hier nicht näher eingehen wollen.

Die Isozuckersäure und alle ihre nach dieser Richtung untersuchten Derivate drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und gehören, wie die vorliegenden Verss. zeigen, zu den birotierenden Verbb. — Die Norisozuckersäure unterscheidet sich von den sieben anderen, bislang bekannt gewordenen Tetroxyadipinsäuren namentlich dadurch, daſs sie nicht in eine Laktonsäure umzuwandeln ist, sondern statt dieser ein wesentlich anders geartetes, inneres Anhydrid, die Isozuckersäure, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 118—38. 22/1.) SACHSSE.

Emil Fischer und **Ferd. Tiemann**, *Glucosamin*. Nach LEDDERHOSE verwandelt sich das Glucosamin bei Einw. von salpetriger Säure unter Verlust seines ganzen N in ein Produkt, das die Rkk. der Zuckerarten zeigt, aber nicht gärfähig ist. Andererseits liefert Glucosamin bei der Oxydation mit Salpetersäure die zweibasische Isozuckersäure. Derselben muſs eine einbasische Säure entsprechen, die Vff. durch Oxydation des zuckerartigen Prod. mit Bromwasser erhielten u. *Chitonsäure* nennen. Dementsprehend heiſst die zuckerartige Substanz, aus der sie entsteht, *Chitose*. Da dieselbe offenbar eine Aldehydgruppe enthält, so durfte man das Gleiche von dem Glucosamin voraussetzen und bei gemäſsigter Oxydation desselben die Bildung einer Amidosäure, $C_{16}H_{13}NO_8$, erwarten. Vff. erhielten auch thatsächlich eine Verb. von dieser Zus., *Chitaminsäure*, die aber kein Derivat der Chitonsäure zu sein scheint, denn sie liefert mit salpetriger Säure eine dritte Säure, *Chitarsäure*, $C_6H_{10}O_6$.

Der *Chitonsaure Kalk*, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$, bildet, aus W. krystallisiert, kleine vierseitige Plättchen, und seine Lsg. dreht stark nach rechts. Zerlegt man das Kalksalz mit der berechneten Menge Oxalsäure, so bleibt nach dem Verdampfen ein farbloser Sirup, der ein Gemisch von Säure und Lakton zu sein scheint. Auffallenderweise erhält man bei der Behandlung dieses Prod. mit Na-Amalgam keinen Zucker; die Chitose läſst sich also auf diesem Wege nicht bereiten. Das Kalksalz ist die einzige charakteristische Verb. der Chitonsäure. Durch Oxydation der Chitonsäure mit Salpetersäure erhält man Isozuckersäure.

Die *Chitaminsäure*, $C_6H_{13}NO_6$, die man durch vorsichtige Oxydation des Glucosamins mit Brom erhält, bildet farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln, die über 250° sich ohne zu schm. zers. Die freie Säure ist fast optisch inaktiv, viel stärker wird das Drehungsvermögen in salzsaurer Lsg. Durch Reduktion der Chitaminsäure mit Jodwasserstoff u. rotem Phosphor erhält man eine Säure, deren Analyse am besten auf $C_6H_{13}NO_5$ stimmte, die nach der Zus. also eine Amidooxycapronsäure war. Die *Chitarsäure* konnte im freien Zustande nicht genauer unters. werden. Ihr Ca-Salz hat die Zus. $(C_6H_9O_6)_2Ca.4H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 138—47. 22/1.) SACHSSE.

A. Michael, *Beiträge zur Kenntnis der Ringbildung bei organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen*. Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von W. TRAUBE (S. 23) teilt Vf. die folgenden Versuche mit, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist. Natriumäthylat, Guanidinrhodanid und Kohlensäureäthylester reagieren unter Bildung des von NENCKI bereits beschriebenen *Guanidodicarbonsäureäthers*, F. 161—162°, und des gleichfalls von NENCKI beschriebenen *Guanidomonocarbonsäureäthers*, welcher wasserfrei bei 112—115° schm., wasserhaltig bei 98—100°. Eine Ringschlieſsung konnte nicht beobachtet werden. — Oxalsäureäthylester giebt unter den gleichen Bedingungen oder mit freiem Guanidin oder mit Guanidincarbonat *Oxalylguanidin*, $\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}>C:NH.H_2O$, welches selbst bei 165° sein W. nicht völlig verliert, sich in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird, im offenen Rohr bei 320° noch nicht, im geschlossenen bei 266—268° schm. Bei der Rk. mit

Guanidincarbonat entsteht außerdem das Guanidinsalz der Ätheroxals., F. 134—13[5], welches bei 160—170° in W., A. und Oxalylguanidin zerfällt. Mit Thioharnstoff, Natriumalkoholat giebt der Oxalsäureester *Thioparabansäure*, wl. in k. W. — Malonsäureester liefert unter denselben Bedingungen wie der Oxalester *Malonylguanidin* $H_2C<\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}>C:NH$, welches selbst im geschlossenen Rohre bei 310° noch nicht schm. Mit Thioharnstoff entsteht aus dem Malonsäureester *Thiobarbitursäure*, F. 2[45] bei raschem Erhitzen. — Bernsteinsäureäthylester bildet mit Guanidinrhodanid und Natriumäthylat einen Körper $C_7O_3N_3H_{13}$, F. 190—191°, mit freiem Guanidin das sau[re] Guanid der Bernsteinsäure, F. 184—185°, und mit Guanidincarbonat das Guanidin[salz] der Ätherbernsteinsäure, F. 136—138°, Ringschließung wurde nicht beobachtet. — [Di]in A. l. Guanidinrhodanid eignet sich sehr zur Darst. von Guanidinderivaten. [Vf.] beweist dies durch die Einw. dieser Verb. und Natriumäthylat auf Acetessigest[er], wobei Imidomethyluracil entsteht, ferner durch die Darst. des Guanylphenylthiohar[n]stoffs mit Hilfe von Phenylsenföl. Mit Phenylisocyanat entsteht *Diphenylcarbamin[yl]guanidin*, $NH:C<\begin{matrix}NH.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$, F. 174—175°, mit Phtalsäure das saure Guan[idin] der Phtalsäure, F. 202—203°, mit Benzil endlich bildet das Guanidin einen Körp[er] $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.C:N.C:N_2H_3\end{matrix}$, F. über 300°. (J. pr. Chem. **49**. 26—43. 4/1. Bonchurch [In]of Wight.) FROMM.

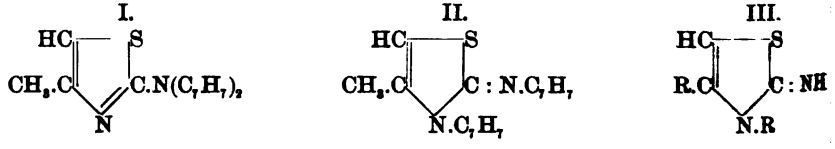
Edv. Hjelt, *Zur Frage von der Konstitution der Alkaliverbindungen des Phen[o]phtaleïns.* Nach der Ansicht von Armstrong (**93**. II. 766) ist in den gefärbten Alkal[i]salzen der Phtaleïne eine chinonartige Bindung anzunehmen u. nicht diese, sonder[n] der Laktonring des Phenolphtaleïns wird durch Alkali leicht gesprengt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CR_2\\>O\\CO\end{matrix} + NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)R_2\\CO_2Na\end{matrix}.$$

Bei Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher das Phtalid u. sein Dimethylderivat, das Meconin, durch Natronlauge hydrolysiert werden, ergab sich, daß die Hydrolyse des Phtalids langsamer verläuft, als diejenige der aliphatischen Laktone, während das Umgekehrte bei der Anhydridbildung der Fall ist. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Phenolphtaleïnreaktion ist deren Zurückführung auf Sprengung des Laktonringes demnach nicht möglich. (Chem.-Ztg. **18**. 3. 3[1]. BODLÄNDER.

G. Carrara, *Über einige isomere Thetine.* (Z. physik. Chem. **12**. 762—64. — [C.] **93**. I. 824.) NERNST.

G. Marchesini, *Alkylamidothiazole und deren Isomeren.* Vf. hat seine Unters[uch.] (vgl. S. 144) auch auf die Einw. des a- und s-Dibenzylthioharnstoffs auf Chloraceton ausgedehnt. Durch Einw. des a-Dibenzylthioharnstoffs auf Chloraceton erhält man eine in schwach gelblichen Nadeln krystallisierende Verb., die bei 9[9°] schm. und sich mit Säuren nicht verbindet. Ihre Zus. entspricht der eines *Methyl-*

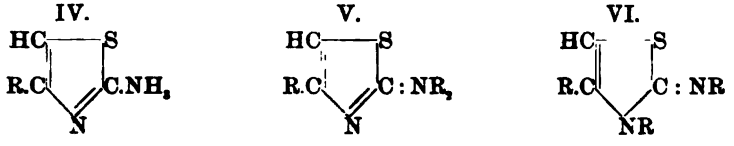


dibenzylamidothiazols (I.). — Bei Einw. des s-Dibenzylthioharnstoffs auf Chloraceton erhält man weiße Krystallschüppchen einer Substanz, die bei 19[4°]

schm., und die das Chlorhydrat der Base (II.) darstellt. Die Base selbst, *α-Methyl-N-benzyl-μs-benzylimidothiazolin*, läfst sich durch Kali aus dem Chlorhydrat ölförmig abscheiden.

Nach den Unterss. von TRAUMANN (**89**. I. 72) erhält man durch Einwirkung von 1 Mol. Alkyljodid auf die Alkylamidothiazole Substanzen von der Formel III., die mit den Kondensationsprodukten des Monoalkylthioharnstoffs und der Halogenketone (IV.) isomer sind. Nimmt man nun an, dafs aus dem a-Thioharnstoff dialkylierte Amidothiazole (V.) und aus dem s-Thioharnstoff die N-Alkyl-μs-alkylimidothiazoline (VI.) entstehen, so mufs man durch Einw. von 2 Mol. Alkyljodid auf die Alkylamidothiazole ein Prod. erhalten, das mit dem Prod. aus der Einwirkung der Halogenketone mit dem s-Dialkylthioharnstoff identisch ist.

IV. V. VI.

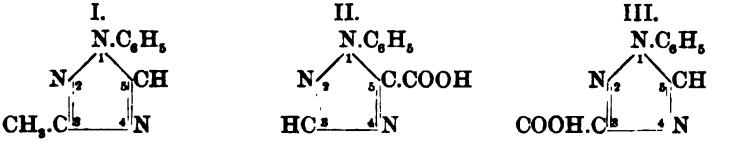


Vf. hat daher die Einw. von Benzyljodid auf α-Phenyl-μs-amidothiazol untersucht und dabei eine Substanz von der Zus. des α-Phenyl-N-Benzylimidothiazolins erhalten, die sich indes von diesem durch ihre Eigenschaften unterscheidet. Hierüber sind weitere Mitteilungen zu erwarten. (Mitteilungen des chem.-pharm. Inst. d. Univ. Padua 1892/93. 1—8.) SACHSSE.

Americo Andreocci, *Konstitution des Dicyanphenylhydrazins*. Dem von BLADIN (**92**. I. 628. 815) aus Dicyanphenylhydrazin u. von ANDREOCCI (**92**. I. 432) aus Acetylurethan dargestellten Phenylmethyltriazolin wird die gleiche Konstitutionsformel zugeschrieben, obwohl die Körper nicht identisch sind. Hier liegt also ein Widerspruch vor. Da nun, wie BAMBERGER und GRUYTER (**93**. II. 1005) anerkennen, die Formel der ANDREOCCI'schen Ausgangssubstanz, des Acetylurethans, viel sicherer begründet ist, als die des von BLADIN benutzten Dicyanphenylhydrazins, so mufs die Anschauung von BLADIN überhaupt und auch die Anschauung über die Konstitution des Dicyanphenylhydrazins korrigiert werden.

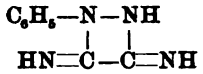
BLADIN giebt seinem Phenylmethyltriazol (1—3) dieselbe Struktur (Formel I.), die Vf. für das Phenylmethylpyrrodiazol annimmt, obwohl beide Substanzen nicht identisch sind. Dagegen sind umgekehrt die Phenylcarbotriazolsäure 1—5 (II.) u. die Phenylcarbopyrrodiazolsäure 1—3 (V.), die isomer sein müfsten, identisch. Die Identität der beiden Säuren, die mit der ihnen zugeschriebenen Formel unvereinbar ist, zeigt augenscheinlich, dafs der Pyrrodiazol- und der Triazolkern dieselbe Konsitution haben müssen.

I. II. III.

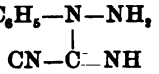


Zweifelhaft bleibt noch die Stellung des Methyls und Carboxyls, und Vf. untersucht daher die synthetischen Prozesse, durch die die fraglichen Körper erhalten werden. BLADIN erhielt durch Einw. von Dicyanphenylhydrazin auf Ameisensäure das Phenylcyantriazol 1—5 u. durch Einw. auf Essigsäureanhydrid das Phenylmethylcyantriazol 1—3—5, wobei er für das Dicyanphenylhydrazin nicht die von FISCHER angenommene Strukturformel IV., sondern die Formel V. annahm:

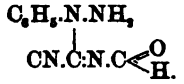
IV.



V.

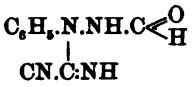


VI.

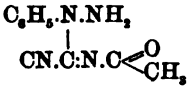


Durch Einw. von V. auf Ameisensäure, H.COOH, wird dann unter Verlust von H_2O VI. oder VII., und durch Einw. auf Essigsäureanhydrid unter Verlust von $CH_3.COOH$ VIII. oder IX.

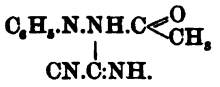
VII.



VIII.

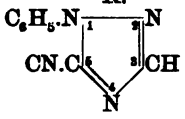


IX.

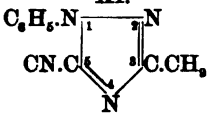


Aus diesem Formyldicyanphenylhydrazin, bezw. Acetyldicyanphenylhydrazin entsteht dann unter Verlust von H_2O und Schluſs des Ringes das Phenylcyantriazol 1—5 (X.) und das Phenylmethylcyantriazol 1—3—5 (XI.). Aus X. hat man durch Verseifung die Phenylcarbotriazolsäure 1—5 (XII.), die statt nur isomer mit der Phenylcarbopyrrodiazolsäure 1—3 mit dieser identisch ist. Aus XI. hat man durch Umwandlung der Nitril- in die Carboxylgruppe und Abscheidung derselben das Phenylmethyltriazol 1—3 (XIII.), das statt identisch nur isomer mit dem Phenylmethylpyrrodiazol 1—3 ist.

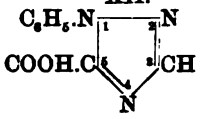
X.



XI.

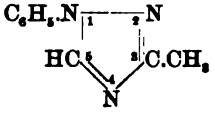


XII.

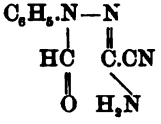


Diese Widersprüche lassen sich lösen, wenn man für das Dicyanphenylhydrazin die Konstitutionsformel $C_6H_5.NH.N:C<^{NH_2}_{CN}$ annimmt. Durch Einw. von Ameisensäure auf diese Substanz kann dann unter Verlust von H_2O, XIV. oder XV., und daraus durch Schluſs des Ringes XVI. (Phenylcyantriazol 1—3), und daraus endlich durch Verseifung XVII., d. h. Phenylcarbotriazolsäure 1—3, identisch mit der Phenylcarbopyrrodiazolsäure 1—3 des Vfs. hervorgehen.

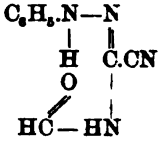
XIII.



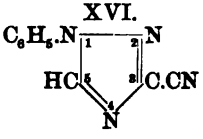
XIV.



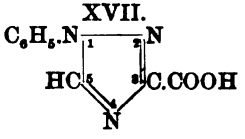
XV.



XVI.



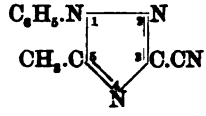
XVII.



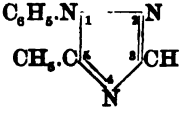
Läſst man ferner auf das Dicyanphenylhydrazin mit der obigen vom Vf. angegebenen Formel Essigsäureanhydrid einwirken, so erhält man zunächst Verbb. von analoger Formel wie XIV. oder XV., nur daſs in ihnen an Stelle der HC=O-Gruppe die $CH_3C=O$-Gruppe zu setzen ist. Aus diesen Formeln geht dann, wie leicht ersichtlich, durch Schluſs des Ringes XVIII. (Phenylcyanmethyltriazol 1—3—5) und aus diesem durch Elimination der Nitrilgruppe XIX. hervor, d. h. Phenylmethyltriazol 1—5, isomer mit dem Phenylmethylpyrrodiazol.

Wollte man die BLADIN'sche Erklärung für die Synthese der Cyantriazole annehmen, so müfste man die Formeln der Pyrrodiazole modifizieren, was aus verschiedenen Gründen nicht angeht. Aus einer Arbeit BLADIN's (92. I. 815) schliefst

XVIII.



XIX.



übrigens Vf., dafs BLADIN selbst an seiner Auffassung zweifelhaft geworden ist. Auch WIDMAN (S. 34) bestätigt die Auffassung des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 302—10. [26/11.* 93.].) SACHSSE.

Eugen Bamberger und **Jens Müller**, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren.* (XI. Mitteilung über gemischte Azokörper.) Sehr viele in W. l. Aldehyde und Ketone der Fettreihe, wie Aceton, Acetaldehyd, Methyläthylketon, Brenztraubensäure, Lävulinsäure etc. vereinigen sich mit Diazoverbb. unter Farbstoffbildung. — Mit alkal. Diazobenzol reagieren unter Färbung:

$CH_3.CHO$. $CH_3.CO.COOH$.
$CH_3.CH_2.CHO$. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$.
$CH_3.CH_2.CH_2.CHO$. $COOH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$.
$CH_3.CO.CH_3$.
$CH_3.CH_2.CO.CH_3$.
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (nach einigen Minuten).

Dagegen reagieren nicht:

HCNO $(CH_3)_2:CH.CO.C_6H_5$.
$(CH_3)_2:CH.CHO$. $C_6H_5.CHO$.
$(CH_3)_2:CH.CO.CH:(CH_3)_2$. $(C_4H_4O).CHO$.

Die mit CO verbundene CH_2-Gruppe scheint hiernach die Rk. zu bedingen:

$$\begin{matrix}\dot{C}H_2\\ \dot{C}O\end{matrix} + ON.NHC_6H_5 = H_2O + \begin{matrix}\dot{C}:N_2HC_6H_5\\ \dot{C}O\end{matrix}.$$

Die primär gebildeten Hydrazone verwandeln sich dann unter Umständen bei Einw. weiterer Diazobenzolmengen in Formazylkörper.

1. *Diazobenzol und Acetaldehyd* geben bei 0° das schon bekannte: *Phenylazoformazyl*, $C_{19}N_6H_{16}$, nach der Gleichung:

$$H_3C.COH + 3(C_6H_5.N_2.OH) = \begin{matrix}N_2HC_6H_5\\ N_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!C.N_2.C_6H_5 + HCOOH + 2H_2O.$$

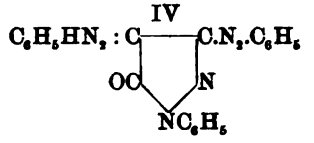
Acetylphenylazoformazyl, $(N_2C_6H_5):C:N_2(COCH_3)C_6H_5$, gelbes Pulver, F. 190°. — 2. *Diazobenzol und Brenztraubensäure* liefern als Hauptprod. *Formazylglyoxalsäure* (I.), zum Teil bildet sich gleichzeitig:

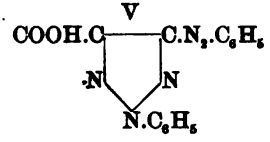
I. II. III.

$\begin{matrix}N_2HC_6H_5\\ N_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!C.CO.COOH$. $\begin{matrix}N_2HC_6H_5\\ N_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!C.N_2C_6H_5$. $\begin{matrix}N_2HC_6H_5\\ N_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!C.C.COOH$ $\ddot{N}_2HC_6H_5$

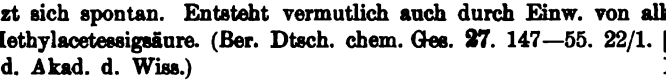
Phenylazoformazyl (II.) neben Oxalsäure als Prodd. der weiteren Einw. von Diazobenzol auf I. Formazylglyoxalsäure, ponceaurote Nadeln, F. 106°, ll. in A., Chlf., Ä. und Bzl., wl. in W. und Lg. Ag-Salz: schwarzer Nd. Cu-Salz: schwarzer Nd. *Methylester*, feurig rote Nadeln, F. 124—125°. Ag-Salz: roter Nd. *Äthylester*, rubin-

rote Blättchen, F. 105—106°. Die Acetylierung mißglückte; die Säure wandelt sich dabei in eine vermutlich stereomere Form (III.), das *Hydrazon der Formazylglyoxalsäure*, um; dunkelbraunes Pulver von unscharfem F. Beim Sd. in essigsaurer Lsg. entstehen unter Ringschließung zwei neue Körper: *Phenylazoverbindung eines Phenylketopyrazolonphenylhydrazons*, rote Nadeln, F. 216—217° (IV.) und *Phenylazophenylosotriazolcarbonsäure* (V.), orangegelbe Blättchen, F. 195—196°.





Sd. HCl verwandelt Formazylglyoxalsäure u. a. in Phenazin, $C_6H_4.N_2.C_6H_4$. — 3. *Diazobenzol und Phenylhydrazonbrenztraubensäure*:



ergeben das *Methylformazyl*, orangegelbe Nadeln, F. 120—121°. Leicht oxydierbar, zersetzt sich spontan. Entsteht vermutlich auch durch Einw. von alkal. Diazobenzol auf Methylacetessigsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 147—55. 22/1. [6/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Eugen Bamberger, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.* (XII. Mitteilung über gemischte Azokörper.) Bei Einw. von Diazobenzol auf Nitroparaffine erhielt V. MEYER (Ber. **8**. 751) die sogen. *Nitroäthylazophenyle*:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_nH_{2n}Na(NO_2) = NaCl + C_6H_5.N_2.C_nH_{2n}.(NO_2).$$

Diese Körper möchte Vf. nicht als Azokörper, sondern als Hydrazone der Formel: $C_6H_5.N_2H{:}C_nH_{2n-1}.(NO_2)$ auffassen. Der von FRIESE (Ber. **8**. 1078) *Azonitromethylphenyl* genannte Körper von der Formel $C_7H_7N_3O_2$ besitzt die Zus. $C_{13}H_{11}N_5O_2$, ist als *Nitroformazyl* anzusprechen und entsteht durch Einw. von 2 Mol. Diazobenzol auf Nitromethan:

$$H_2C.NO_2 + 2(C_6H_5N_2.OH) = \begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.NO_2 + 2H_2O.$$

Nitromethan nimmt hiernach dem Diazobenzol gegenüber eine Ausnahmestellung ein, und seine Homologen können unter gleichen Bedingungen nur in Hydrazone, nicht aber in Formazyle übergeführt werden:

$$XCH_2.NO_2 + C_6H_5.N_2.OH = X.C.NO_2 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \ddot{N}_2HC_6H_5.$$

da das mit x bezeichnete Alkyl nicht durch $(N_2.C_6H_5)$ ersetzbar ist. Verss. mit dem *„Nitroäthylazophenol"* von V. MEYER und AMBÜHL bestätigten diese Vermutung.

Überführung von Nitroformazyl in Phenylformazyl. Durch Einw. von alkal. Diazobenzollsg. auf Nitroformazyl wird NO_2 eliminiert und durch Phenyl ersetzt, und es entsteht das von v. PECHMANN dargestellte *Phenylformazyl*. — *Nitroformaldehydrazon*, $NO_2.CH.N_2HC_6H_5$, entsteht durch Einw. von salzsaurer Diazolsg. auf Nitromethan; gelbe Nädelchen, F. 84—85°. Nebenher entsteht etwas Nitroformazyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 155—60. 22/1. [6/1.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. des eidgen. Polytechn.) HEFELMANN.

Eug. Bamberger, *Zur Kenntnis des Benzenylamidoxims.* Formazylverbb. verwandeln sich unter Einw. schwach reduzierender Agenzien in *Amidrazone*, die strukturanalog den Amidoximen sind, und diese waren bisher in den beiden Cyanphenyl-

hydrazinen bekannt. Vf. versuchte, Amidrazone synthetisch aus Nitrilen u. Phenylhydrazin und später aus Amidoximen und Phenylhydrazin darzustellen. Der erstere Vers. mißlang, der zweite lieferte zunächst ein Hydrazonhydrazid, das durch Oxydation in *Phenylformazyl* überging. Formazylverbb. lassen sich also aus Amidoximen darstellen:

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{N(OH)} + 2(C_6H_5N_2.H_2) = C_6H_5.C\langle^{NH.NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5} + NH_3 + HNO_2$$

Hydrazonhydrazid

$$C_6H_5.C\langle^{NH.NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5} \longrightarrow C_6H_5.C\langle^{N:N.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5}$$

Formazyl.

Nebenher verläuft folgende Rk.:

$$C_6H_5.C\langle^{NH_2}_{N_2H.C_6H_5} + H_2O = C_6H_5.C\langle^{OH}_{N_2H.C_6H_5} + NH_3,$$

und es entsteht eine Verb., die tautomere Form des *Benzoylphenylhydrazins*, braunes Öl; erstarrt zu atlasglänzenden Nadeln. — *Phenylformazyl*, bronzeglänzende Nadeln, F. 174—175°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 160—63. 22/1. [6/1.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. eidgen. Polytechn.) HEFELMANN.

Wyndham R. Dunstan und **C. M. Luxmoore**, *Die Eigenschaften von α-Benzaldoxim und von einigen seiner Derivate.* Wie die Vff. früher gezeigt haben, kann auch das *α-Benzaldoxim* in krystallisierter Form gewonnen werden und hat dann F. 34°, während F. der *β*-Verb. 129° ist. Die Methode der Darst. des Benzaldoxims von BECKMANN, nach welcher das Aldehyd mit Hydroxylamin behandelt wird, ist besser, als die von LACHOWICZ (**89**. II. 1048), nach welcher Hydrobenzamid u. salzsaures Hydroxylamin mit einander reagieren. Behandelt man das *α*-Benzaldoxim oder seine äther. Lsg. mit trockenem HCl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich das Chlorhydrat von *β*-Benzaldoxim, welches sich aus der äther. Lsg. in Krystallen vom F. 66—67° abscheidet und aus einem Gemisch von Chlf. und PAe. umkrystallisiert werden kann. Die Lsg. in Wasser dissociiert sich bei 0° in HCl und *β*-Benzaldoxim, welches durch Ä. ausgezogen werden kann. Läßt man aber die Lsg. einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verwandelt sich das *β*-Oxim in das *α*-Oxim. Die durch wss. HCl bewirkte Umwandlung von *β*- in *α*-Oxim, ist also der durch HCl-Gas hervorgerufenen entgegengesetzt. Ein Chlorhydrat des *α*-Benzaldoxims konnte beim Einleiten von trockenem HCl in eine äther. Lsg. der *α*-Verb. unter starker Abkühlung als pulveriger Nd. erhalten werden, welcher bei etwa 103° schm., im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur beständig zu sein scheint und bei Behandlung mit Ammoniak bei 0° das *α*-Oxim liefert. Wenn man aber das Chlorhydrat des *α*-Oxims aus Chlf. umkrystallisieren will, verwandelt es sich sofort in das Chlorhydrat der *β*-Verb.

Das Bromhydrat und das Jodhydrat des *α*-Benzaldoxims konnten auch bei sehr starker Abkühlung durch Einleiten der trockenen Gase in die äther. Lsg. des *α*-Benzaldoxims nicht erhalten werden, vielmehr bilden sich die Brom- u. Jodhydrate des *β*-Benzaldoxims; ersteres schm. bei 77—78°, letzteres ist unbeständig u. scheidet beim Stehen Jod aus. Ein fluorwasserstoffsaures Salz des *α*-Benzaldoxims konnte nicht erhalten werden, vielmehr scheidet HF-Gas aus der äther. Lsg. des Oxims das saure Salz des *β*-Benzaldoxims, $C_6H_5CH : NOH.2HF$, aus. Löst man *α*-Benzaldoxim in einer auf —15° abgekühlten äther. Lsg. von H_2SO_4, so scheidet sich ein unbeständiges Sulfat von *α*-Benzaldoxim in Form eines Öles aus, das, bei 0° mit verd. wss. NH_3 behandelt, *α*-Benzaldoxim regeneriert. Nach einiger Zeit aber erstarrt das Öl unter Bildung des Sulfats von *β*-Benzaldoxim, $C_6H_5CH : NOH.H_2SO_4$, welches, bei

0° mit verd. wss. NH_3 behandelt, β-Benzaldoxim liefert. Das bisher nur als Öl bekannte *Acetyl-α-benzaldoxim* kann durch heftiges Umrühren der unter 0° abgekühlten Fl. zur Krystallisation gebracht werden und schmilzt bei 14—16°. Methylbromid u. andere Alkylhaloide greifen α-Benzaldoxim unter Bildung krystallinischer Produkte, mit deren Unters. Vff. beschäftigt sind, an. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 35—36. 19/1.) BODLÄNDER.

P. Spica, *Benzylthioharnstoff*. Vf. antwortet auf die von SALKOWSKI (S. 24) erhobenen Einwände. (Atti de R. Inst. Veneto di scienze, lettere ed arti [7.] **5**. 32—39.) SACHSSE.

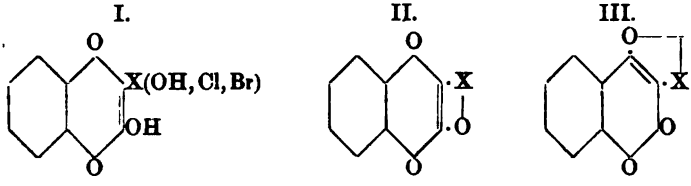
H. Salkowski, *Berichtigung*. Veranlaßt durch eine Mitteilung von MAZZARA teilt Vf. mit, daß nicht dieser, sondern G. MAZZARON der Vf. der von ihm (SALKOWSKI) in seiner letzten Mitteilung: *„Zur Kenntnis der Thioharnstoffe"*, kritisierten Arbeit gewesen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2923. 11/12. 93.) SACHSSE.

J. Bertram und **H. Walbaum**, *Über Isoborneol*. Durch Erwärmen mit Essigsäure und kleinen Mengen von Mineralsäuren wird das Camphen in einen Essigester übergeführt, welcher beim Verseifen einen neuen Alkohol *Isoborneol*, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe., unl. in W. liefert. Isoborneol schm. im zugeschmolzenen Kapillarrohr bei 212° und sublimiert leicht (Borneol schm. bei 203—204°), es ist leichter l. in Bzl. u. PAe. als Borneol u. hat die gleiche Elementarzusammensetzung wie das letztere. Mit Phenylisocyanat bilden sowohl Isoborneol wie Borneol substituierte Phenylurethane, F. 138—139°, welche trotz des gleichen F. verschieden sind, weil sie mit alkoh. KOH die verschiedenen Alkohole regenerieren. Mit Bromal bildet das Isoborneol ein Additionsprodukt, F. 71—72°, das Borneoladditionsprodukt schm. bei 98—99°, die Verb. des Isoborneols mit Chloral krystallisiert nicht, die des Borneols schm. bei 55—56°. Die Ameisensäure- und Essigsäureester des Borneols und Isoborneols unterscheiden sich wenig in bezug auf Geruch, D. und K. Das Bornylacetat schm. bei 29°, das Isobornylacetat ist flüssig. Während Borneol durch wasserentziehende Agenzien nicht verändert wird, verwandelt sich Isoborneol durch solche rasch u. glatt in Camphen. Während Borneol von Methyl- oder Äthylschwefelsäure nicht angegriffen wird, werden aus dem Isoborneol Äther gebildet, der Methyläther, K. 192—193°, K_{15}. 77°, D_{15}. 0,9265, und der Äthyläther, K. 203—204°, D_{15}. 0,907, sind den auf anderem Wege gewonnenen Bornyläthern sehr ähnlich. Bei der Oxydation liefern beide Borneole den gleichen Campher. Das bei der Reduktion des Camphers entstehende Borneol, F. 206—207° (Handelsborneol), enthält gegen 80% reines Borneol, F. 203—204°, und gegen 20% Isoborneol. (J. pr. Chem. **49**. 1—15. 4/1. [Nov. 1893.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) FROMM.

S. C. Hooker, *Die Synthese von Lapachol*. Durch Erwärmung einer Lsg. von Hydroxynaphtachinon in Essigsäure mit Valeraldehyd und konz. HCl wurde ein *Isomeres des Lapachols* in orangeroten Nadeln vom F. 119—120° erhalten, welches mit Alkalimetallen violette Salze bildet; sein Acetat hat F. 74°. Aus dieser Verb. wurden andere gewonnen, welche gleichviel Kohlenstoffatome enthalten wie Lapachol, und mit Substanzen, die aus letzterem bereitet wurden, identisch sind. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 37. 19/1.) BODLÄNDER.

S. C. Hooker und **W. C. Carnell**, *Die Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate. I. Die Kondensation von Aldehyden mit β-Hydroxy-α-naphtachinon*. Wie HOOKER (**93**. I. 572) gezeigt hat, entstehen aus Verbb. des Typus I. durch Abspaltung von W., HCl oder HBr zwei isomere Verbb., ein α-Derivat der Formel II. und ein β-Derivat der Formel III. Um zu prüfen, ob die Bildung der β-Derivate ein allgemeiner Vorgang ist, haben die Vff. das Verhalten von Verbb.

untersucht, die synthetisch aus Aldehyden und β-Hydroxy-α-naphtachinon nach ZINCKE u. THALÉN (88. 1157) bereitet wurden. Die daraus hergestellten Anhydride sind nicht α-Chinonderivate, wie ZINCKE und seine Schüler annehmen, sondern β-Chinonderivate, indem die Bildung des Anhydrids den Übergang von α- in β-Chinon



hervorruft. In der Lapacholgruppe nehmen sowohl die α- wie die β-Anhydride leicht W. auf und liefern dasselbe Hydroxylapachol, eine Umwandlung, welche bei den β-Anhydriden von Rückverwandlung des o- in das p-Chinon begleitet ist. Die synthetisch dargestellten Anhydride verhalten sich ebenso, aber die Umlagerung ist schwieriger nachzuweisen, weil die Hydroxylderivate selbst mit sehr verd. Natronlauge leicht eine Umwandlung erfahren. Die untersuchten Stoffe sind Derivate des Benz-, Acet-, Valer-, Cumin-, Salicyl- und Zimmtsäurealdehyds. In allen Fällen hatten die Anhydride orange oder rote Farbe; für die α-Anhydride ist gelb die charakteristische Farbe. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.] Chem. News **69**. 37. 19/1.)

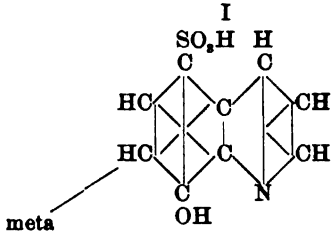
BODLÄNDER.

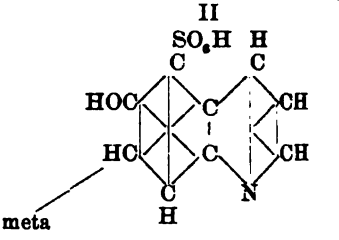
A. Ladenburg, *Die Spaltung von β-Pipecolin und Tetrahydrochinaldin in ihre optischen Isomeren.* Die Spaltung beider Basen gelang vermöge der verschiedenen Löslichkeit der Ditartrate ihrer entgegengesetzt drehenden Isomeren. Das nach der Methode von ZANONI dargestellte β-Picolin wurde durch Erhitzung mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 230° vom α-Picolin befreit u. dann durch Reduktion mit Natrium u. A. in *β-Pipecolin*, K. 124—126°, übergeführt. Durch mehrfache Umkrystallisation des Ditartrats bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Produkt gewonnen, dessen F. 170—172° sich bei weiterer Umkrystallisierung nicht mehr änderte. Die Krystalle sind nach W. TRAUBE monoklin hemimorph (a : b : c = 1,274 03 : 1 : 0,736 45; β = 98° 18′), die Hemimorphie geht aus der Gestalt und Anordnung der Ätzfiguren auf den Klinodomenflächen hervor. Die aktive Base hat K. 124° und $[\alpha]_D$ bei 25° —3,98°. Das *Tetrahydrochinaldin* wurde aus reinem Chinaldin durch Reduktion mit Zinn u. HCl dargestellt. F. des Chlorhydrats ist 196°, K. der Base 250°, D^{16}_4 1,042. Das Ditartrat wurde mehrfach umkrystallisiert, bis F. konstant 94° blieb. Die Krystalle sind monoklin hemimorph (a : b : c = 1,379 56 : 1 : 1,052 54; β = 118° 38′); die Hemimorphie ergiebt sich aus der Verteilung der Flächen, indem an dem einen Ende der nach der Orthoaxe langgestreckten Krystalle nur das Prisma, an dem anderen nur das Klinodoma auftritt. Die aktive Base hat $[\alpha]_D$ bei 16° 55,99°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 75—78. 22/1.) BODLÄNDER.

Ad. Claus, *m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure (Loretin), ein neues Antisepticum zum Ersatz des Jodoforms.* Die Metastellung im Chinolin ist dem Eintreten von Substituenten am schwersten, resp. meist gar nicht zugänglich, was sich erst ändert, wenn an bestimmten Stellen im Molekül bestimmte Substitutionen vorhanden sind. Dieses gilt aber auch nur für bestimmte Substitutionsrkk., und sind hierbei die besonderen Eigentümlichkeiten des Chinolins maßgebend.

Während z. B. in der o-Oxychinolin-ana-sulfosäure (I.) das m-Wasserstoffatom außerordentlich leicht — offenbar infolge der gleichzeitigen Orientierung durch die o-ständige Hydroxylgruppe und die m-ständige Sulfogruppe — durch Halogen substituiert wird, gelingt die gleiche Rk. bei der p-Oxychinolin-ana-sulfosäure (II.) nicht, obwohl die Orientierung im gleichen Sinne vorhanden ist.

Die vom Vf. in Gemeinschaft mit GIWARTOVSKY ausgeführten Jodierungsv
führten schliefslich durch Einführung von Chlorkalk in den Jodierungsprozefs
einer für fabrikmäfsige Gewinnung der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure tauglich
Methode, welche patentiert ist.





Nach derselben werden äquivalente Mengen Oxychinosulfosäure, K_2CO_3 und
und ferner Chlorkalk (entsprechend einem Atom aktiven Chlors) mit W. gekocht
zu dem erkalteten Gemisch die zur Umsetzung nötige Menge Salzsäure gegeben. D
hierbei ausgeschiedene Kalksalz (orangerot, krystallinisch, fast unl. in W.) wird d
HCl zerlegt und die erhaltene rohe Säure durch wiederholtes Überführen in ei
Alkalisalz u. Fällen der Salzlsgg. mit verd. Säuren gereinigt.

Die reine m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure, $C_9H_4.J.OH.SO_3H.N$ (F. geg
280° unter Aufschäumen, bräunt sich über 260°; stöfst über 280° violette Dä
von J aus; intensiv gelbe, glasglänzende Säulen aus konz. Salzlösungen, resp. g
glitzernde Schüppchen und Blättchen aus verd. Salzlsgg. mittels HCl; letztere bil
die stabile Form) ist sehr beständig. Sie wird im trockenen Zustande an reiner L
und am Licht nicht verändert, dagegen durch Stickstoffsauerstoffverbb. und freie H
logene zersetzt u. giebt mit roter, rauchender Salpetersäure (D. 1,52) m-ana-Dini
o-oxychinolin (F. 276°, gelbe, krystallinische Substanz). Die Jodoxychinolinsulfos
ist swl. in W., A., fast unl. in Ä., Bzl., Chlf., wird am besten in heifsem Schwe
säurehydrat gelöst, giebt mit Carbonaten unter Entwicklung von CO_2 neutra
Salze (H der SO_3OH-Gruppe durch Metall ersetzt), mit freien Metallhydroxyl
basische Salze (auch H des Phenolhydroxyls ersetzt). Von diesen Salzen sind
in W.: die neutralen und basischen Salze der Alkalien und das neutrale Mg- u
Al-Salz. Salze: 1. Neutrales Ammoniumsalz (gelbe, glitzernde Flitter, resp. gro
harte, sechskantige Prismen, orangegelb in W. l.), mittels Ammoniumcarbonat.
2. Kaliumsalz, neutrales, $C_9H_4.J.OH.SO_3K.N$ (zarte, fleischfarbige, glänzende Prism
orangegelb, l. in W.). — 3. Natriumsalz, neutrales, $C_9H_4.J.OH.SO_3Na.N$ (farblo
Säulen, harte Nadeln; in W. gelborange l.). — 4. Basische Alkalisalze, $C_9H_4.J.OH$
$SO_3Na.N$ u. $C_9H_4.J.OK.SO_3K.N$ (kaum oder schwach gelbe Krystalle), mittels KO
resp. NaOH. — 5. Calciumsalze, a. neutral (hellrote Prismen und Säulen, swl.
W.); b. basisch (gelbe, dünne Nadeln, fast unl. in W.). — 6. Bariumsalz, neutr
(swl. in W.). — 7. Neutrales Zinksalz und neutrales Wismutsalz (gelbe Nadeln, u
in W.). Mit Eisenchlorid geben die Säure und ihre neutralen Salze intensiv grü
Färbung (schärfer als die Rhodanreaktion auf Eisenoxyd. Die Jodoxychinolinsulf
säure, welche den Handelsnamen Loretin erhielt, bewährte sich in allen Fällen a
der beste Ersatz für Jodoform und übertrifft selbst dieses. Prof. SCHINZINGER h
obachtete folgendes: Es wirkt auf den Granulationsprozefs und die Heilung durch
günstig. In keinem Falle traten bei der Wundbehandlung Intoxicationen, Störung
des Allgemeinbefindens auf. Loretin verursacht keine Reizungen der Niere:
konnten im Harn weder Eiweifs, noch Blut, Zucker oder Jod nachgewiesen werd
Loretin verursacht keine entzündliche Reizung der Umgebung der Wunde, u. tro
nen im Gegenteil schon vorhandene Eczeme rasch ab. Loretin und seine Salze

geruchlos und beseitigen auch rasch den üblen Geruch jauchender Eiterungen und faulig gewordener Absonderungen. Nach Bezirkstierarzt FENZLING bewährte sich Loretin auch in der Tierarzneikunde: Hervorgehoben wird in einem diesbezüglichen Bericht die hervorragende antiseptische Wirkung, die erfolgreiche Bekämpfung äufserer und parasitärer Leiden mittels Loretin, die absolute Geruchlosigkeit und das Ausbleiben jeder störenden intoxikativen Nebenwirkung.

Die freie Säure dient als: 1. *Loretinpulver* für sich u. verdünnt mit geeigneten Substanzen wie Magnesia usta, Talk, Amylum etc. — 2. *Loretincollodium* in 2 bis 10%iger Emulsion. — 3. *Loretinstifte* (oder -stäbchen), 5—10%ig. mit Kakaobutter. — 4. *Loretinsalbe*, 5—10%ig mit Vaseline und Lanolin. — 5. *Loretinpflaster* verschiedener Art. — 6. Kaltgesättigte wss. Lsg. 0,1—0,2%ig. — 7. *Neutrales Natriumsalz* in wss. Lsg. zum Auswaschen und zu Umschlägen; 2%ig zu Injektionen. — 8. *Neutrales Calciumsalz* als *Loretingaze*.

Die Fabrikation des Loretins übernahmen die Farbwerke vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING in Höchst a/M. (Arch. d. Pharm. **231**. 704—15. 20/12. [17/11.] 93. Freiburg i/B.) WACHTER.

J. Böseken, *Über ein saures Kupfersalz der Chinolinsäure.* Beim Kochen von chinolinsaurem Kupfer (grünes, mikrokrystallinisches Salz), welches man durch Fällen einer wss. Lsg. von chinolinsaurem Natrium mit Kupferacetat erhält, mit Salpetersäure resultiert *saures chinolinsaures Kupfer*, $C_{14}O_8N_2H_8Cu + H_2O$ (schwärzt sich bei 258°, ultramarinblau, mikr. Nadeln in Bündelform, swl. in W.). Das Salz kann nicht unzersetzt entwässert werden, liefert bei der Behandlung mit H_2S in W. suspendiert und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert Chinolinsäure und kann vielleicht zur Erkennung der letzteren dienen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 253—54. [Juni 1893.] Delft. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Corydalin. Teil III. Oxydation mit Kaliumpermanganat.* (Forts. zu **93**. I. 784.) Durch Oxydation von Corydalin mit Kaliumpermanganat wurde eine Säure erhalten, welche drei Atome Kohlenstoff weniger enthält, als das Alkaloid. Diese Substanz, welche die Vff. *Corydalinsäure* genannt haben, hat die Formel $C_{19}H_{21}NO_{12}$. Sie ist ll. in h. W. und krystallisiert daraus in langen, flachen, prismatischen Krystallen mit 3 Mol. W.; sie ist l. in Äthyl- und Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf. und Bzl. Beim Erhitzen sublimiert sie ohne Zers. und setzt sich in Form seidenartiger Nadeln ab; F. ist 175—180°. Corydalinsäure ist vierbasisch und bildet folgende neutrale und saure Salze: $C_{19}H_{17}NO_{12}Ag_4$, $C_{19}H_{19}NO_{12}Ag_2$, $C_{19}H_{19}NO_{12}K_2$, $C_{19}H_{17}NO_{12}Ba_2$, $C_{19}H_{19}NO_{12}Ba$ und $C_{19}H_{17}NO_{12}Pb_2$. Bei vorsichtiger Erwärmung des sauren Silbersalzes sublimiert Corydalinsäure. Die neutralen Silber- u. Bariumsalze sind wl., das Bleisalz ist fast unl. Bei Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure spaltet ein Molekül Corydalinsäure vier Methylgruppen als Methyljodid ab, woraus hervorgeht, dafs die vier Methoxylgruppen des Corydalins noch in der Corydalinsäure enthalten sind. Die Formel der Säure kann also geschrieben werden $C_{11}H_5N(OCH_3)_4(COOH)_4$.

Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird bei weiterer Einw. die Corydalinsäure in mehrere einfachere Körper gespalten. In gröfster Menge entsteht dabei eine stickstofffreie Säure, die aus der Lsg. in HJ in langen, farblosen Nadeln krystallisiert u. die Formel $C_9H_{10}O_8$ besitzt. Diese als *Corydalsäure* bezeichnete Säure schmilzt bei 200° unter Zers. Sie wirkt stark reduzierend; auf Zusatz von Silbernitrat zur Lsg. entsteht ein weifser Nd., der sich beim Erwärmen teilweise l. und teilweise unter Ausscheidung von Silber reduziert wird. In Ggw. von NH_3 tritt die Reduktion selbst in der Kälte augenblicklich ein. Kupferacetat wird bei Erwärmung mit einer wss. Lsg. der Säure schnell zu Kupferoxydul reduziert. Eisenchlorid färbt Lsgg. der Säure intensiv grün, u. die Farbe schlägt auf Zusatz von NH_3 oder Soda in Violett

um. Beim Erhitzen von Corydalsäure mit Kalk entsteht ein Phenol. Wegen der grofsen Zersetzlichkeit und Bildung von sauren und neutralen Salzen neben einander ist die Darst. reiner Salze sehr erschwert; es wurde ein Bleisalz der Formel $C_9H_6O_6Pb_2$ und ein an Blei reicheres Salz dargestellt. Corydalsäure scheint ein Dihydroxytricarbonsäurederivat eines hydrierten Benzolringes zu sein, deren Hydroxyl- u. Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzbar sind. Die Mutterlaugen, aus denen Corydalsäure isoliert wurde, enthalten mehrere noch nicht näher untersuchte Stoffe, darunter auch eine stickstoffhaltige Verb. — Die Vff. halten es für wahrscheinlich, dafs Corydalinsäure ein Derivat des Phenylpyridins ist, in welchem drei Carboxyl- und zwei Methoxylgruppen an einen teilweise reduzierten Benzolring, und eine Carboxyl- und zwei Methoxylgruppen an den Pyridinring gebunden sind. Die Bildung einer solchen Säure aus Corydalin wird am leichtesten durch die Annahme erklärt, dafs Corydalin ein Derivat eines Naphtachinolins ist. Corydalinsäure würde dann in ähnlicher Weise aus Corydalin entstehen, wie Phenylpyridindicarbonsäuren durch Oxydation des Naphtachinolins. Wahrscheinlich sind die drei Kohlenstoffatome, die aus dem Corydalin während der Oxydation abgespalten werden, an den Benzolring gebunden und werden durch zwei von den in der Corydalinsäure am Benzolring haftenden drei Carboxylgruppen repräsentiert. Corydalin ist gegen Ätzkali sehr beständig, und nur ein kleiner Teil desselben erleidet bei mehrstündiger Erhitzung mit einem grofsen Überschufs des Ätzkalis auf 180° eine Umwandlung. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 34—35. 19/1.) BODLÄNDER.

J. Bertram und **H. Walbaum**, *Über das Vorkommen von Camphen in ätherischen Ölen.* Ein fester KW-stoff, $C_{10}H_{16}$, K. 159°, F. 30°, welcher unzweifelhaft Camphen ist, ist bisher nur aus dem flüchtigen Öle von Pinus sibirica gewonnen worden. Vff. scheiden aus *Citronellöl* einen Bestandteil, K. 160°, D. 0,864, optische Drehung —58° bei 100 mm Rohrlänge, ab, welcher kein Pinen enthält, wohl aber Camphen, obwohl er nicht fest wird; aus demselben läfst sich nämlich durch geeignete Behandlung Isoborneol gewinnen, auch durch Einleiten von HCl ein festes Chlorid, F. 150°, welches mit W. oder NaOH unter Druck auf 100° erhitzt in HCl u. Camphen zerfällt. In den höher sd. Anteilen des Citronellöls findet sich *Dipenten*. Der bei 155—165° sd. Anteil des *Ingweröls* liefert bei der Behandlung mit Essigsäure und H_2SO_4 und darauf folgende Verseifung des gebildeten Esters Isoborneol, enthält demnach Camphen. In dem bei 170° sd. Anteil des Ingweröls findet sich *Phellandren*. Neben *Pinen* kommt Camphen auch im *Kessoöl* vor, da aus dem bei 169—171° sd. Anteil desselben Isobornylacetat gewonnen werden konnte. Im Camphoröl ist Camphen noch nicht sicher nachgewiesen, wird aber von Vff. darin vermutet. (J. pr. Chem. **49**. 15—19. 4/1. [Nov. 1893] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Herrmann Timpe, *Über den Einfluſs der Eiweiſskörper auf die Reaktion der Nährböden.* Vf. hält die Feststellung der Rk. der Nährböden durch Lackmus für nicht richtig, besonders bei Ggw. des Peptons. Auf Phenolphtaleïn reagieren alle hier in Betracht kommenden Eiweifskörper, ebenso wie die Leimsubstanz sauer, und die Schwierigkeit wird sofort beseitigt, wenn man sich bei Neutralisation der Nährböden dieses Indikators bedient, denn auch die Phosphate verhalten sich demselben gegenüber derart, dafs eine scharfe Neutralisation möglich ist. Die Nährgelatine stellt man auf folgende Weise her: Die durch Kochen vom Eiweifs befreite Fleischbrühe wird mit 1% Pepton, ½% NaCl und 10% Gelatine gekocht und die sd. h. Lsg. so lange mit 25%iger Kalilauge versetzt, bis ein Tropfen derselben auf einem mit alkoh. Phenolphtaleïnlsg. getränkten Fliefspapier einen rot umsäumten

Fleck erzeugt. Eine kleine Probe soll mit Phenolphtaleïnlsg. eine deutlich rote Färbung hervorrufen. Man filtriert heifs von dem entstandenen Bodensatz ab, mifst von dem Filtrate ein bestimmtes Volum ab u. versetzt dasselbe mit der berechneten Menge einer titrierten Säure, am besten Salzsäure. Für Cholerakulturen hat sich als günstige Acidität der Nährgelatine diejenige erwiesen, welche 16 ccm $^1/_{10}$-Normal-Säure in 100 ccm Gelatine entspricht. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die Acidität anstatt durch Salzsäure mittels Mononatriumphosphat herstellt.

Die Eiweifskörper üben auf einige Bakterienarten, die man als empfindlich zu bezeichnen pflegt, einen schädigenden Einfluſs aus, sofern ihre sauren Gruppen nicht an Alkali gebunden sind. Der saure Charakter dieser Körper kommt aber keineswegs bei allen Mikroorganismen zur Geltung, so z. B. können das Pepton u. Caseïn auf die Milchsäurebacillen auch die entgegengesetzte Wirkung äufsern, indem dieselben als Neutralisationsmittel für die gebildete Säure dienen. Für Cholera läfst es sich nachweisen, dafs nicht nur die infolge des Wachstumes derselben produzierten Zersetzungsprodd. des Peptons einen bedeutend höheren Säuregrad besitzen, als das Pepton selbst, sondern auch, dafs das Wachstum derselben nur infolge der dadurch bedingten höheren Acidität des Nährbodens gehemmt und endlich aufgehoben wird. Typhus-, Milchsäure- und andere Bakterien sind nicht allein gegen eine stärkere Acidität unempfindlich, sondern sie verlangen geradezu eine solche, während dieselben bei geringerer Acidität des Nährbodens im Wachstume bedeutend behindert werden. Auf alkalischen Nährböden aber wachsen diese Mikroben überhaupt nicht, u. dürfte daher die Beobachtung Schill's, wonach in alkalischer alter Cholerabouillon andere Bakterien vernichtet werden, ebenfalls nur auf die Rk. des Nährmediums zurückzuführen sein. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse für das Pepton, welches zwar auf Phenolphtaleïn einige Acidität besitzt, auf Lackmus aber alkal. reagiert. Auf einer Nährgelatine mit der Acidität 16 gediehen Typhus u. verwandte Bakterien schlechter, als auf solcher mit der Acidität 25, und das Wachstum nahm ab, je geringer die Acidität wurde. Auf einer Gelatine mit der Acidität 5, d. h. solcher, welche sich bereits der wirklichen Neutralität nähert, wie es beim Pepton der Fall ist, war das Wachstum nur noch ein äufserst kümmerliches. Es ist daher anzunehmen, dafs die Anreicherung eines Cholera enthaltenden Bakteriengemisches an Kommabacillen in Peptonwasser ebenfalls auf die Rk. zurückzuführen ist, und dafs dieselben Erfolge erzielt werden, wenn man gewöhnliche Peptonbouillon oder andere Nährmedien bis zu dem entsprechenden Grade neutralisiert. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 845—52. Essen a. Rh.) Proskauer.

A. Charrin, *Betrachtungen über die Natur der Bakterien-Stoffwechselprodukte.* Vf. setzt die Schwierigkeiten auseinander, welche der Isolierung der reinen von den pathogenen Bakterien erzeugten Toxinen entgegenstehen, und giebt einen Überblick über das bisher auf diesem Gebiete Geleistete. Die Ptomaine und Toxalbumine, welche man aus den Kulturflüssigkeiten der verschiedenartigen Bakterien gewonnen hat, haben bei Tierversuchen nicht immer die typischen Krankheitserscheinungen verursacht, welche von den Bakterien selbst ausgelöst werden. Auch über die Natur der Toxine gehen die Meinungen auseinander. Die einen halten sie für alkaloidartige Körper, andere für Albumosen oder den Peptonen nahestehende Stoffe, wieder andere für Enzyme und mit diesen verwandte Substanzen. Bei einzelnen Toxinen ist festgestellt worden, dafs sie in der Zellsubstanz der Bakterien selbst enthalten sind und von der Kulturflüssigkeit nach dem Absterben derselben ausgelaugt werden. Allgemein anerkannt wird nur von allen die gemeinschaftliche Eigenschaft, dafs die Bakteriengifte nicht zu den widerstandsfähigen Körpern gehören, sondern selbst mitunter schon bei den leichtesten physikalischen (thermischen, optischen etc.), sowie chemischen Eingriffen in ihrer Wirkung Einbufse erleiden. Gamaleia (auch Pfeiffer) ist der Ansicht, dafs einzelne Bakterienarten sogen. primäre und sekundäre Giftstoffe

produzieren, von denen die ersteren bei Tieren die charakteristischen Krankheitserscheinungen hervorzubringen vermögen, während die sekundären Gifte weniger charakteristisch wirken und nur Allgemeinerscheinungen, wie Fieber, Entzündungen, Kachexien u. dgl. zu Tage fördern. Zu diesen sekundären Giften sind die Toxine BUCHNER's (**90.** II. 447; **92.** I. 217), zu den primären Bakteriengiften die Albumosen KLEMPERER's, BRIEGER's und FRÄNKEL's (**91.** I. 102) zu rechnen. Die primären Gifte dürften zu den Nucleïnen, bezw. den Nucleoalbuminen KOSSEL's, MIESCHER's, HALLI-BURTON's einzureihen sein, mit welchen sie gewisse Eigenschaften gemein haben. Das Dunkel, das augenblicklich noch die Natur dieser Körper umhüllt, kann sich nur lüften, wenn so eifrig, wie dies jetzt geschieht, von vielen Seiten u. nach allen erdenklichen Richtungen hin weiter gearbeitet wird. (J. Pharm. Chim. [5.] **29.** 5—10. 49—55.) PROSKAUER.

Giulio Tolomei, *Einwirkung von Oxon auf Mikroorganismen.* Vf. zeigt, daſs ozonhaltige Luft auf die Entwickelung und Funktionen von Saccharomyces ellipsoideus und cerevisiae und Mykoderma aceti nur günstig einwirkt. (Atti R. Accad. de Lincei Roma. [5.] **2.** II. 354—61. [3/12.* 93.].) SACHSSE.

A. Goldberg, *Chemische Untersuchung von schleimigen Wässern, welche aus destilliertem Wasser entstanden sind.* Destilliertes W. wurde aus unbekannter Ursache beim Lagern in verspundeten Fässern so schleimig, daſs einzelne Proben bei ziemlich klarem Aussehen kaum flossen. Beim Lagern desselben W. in demselben Raum in Glasballons wurde es nicht schleimig. Bei jahrelangem Stehen wurden die schleimigen Wässer trübe und durch Buttersäure und Essigsäure sauer, zugleich aber auch dünnflüssiger. Die Rk. der schleimigen Wässer war sauer, NH_3, salpetrige u. Salpetersäure, Fett u. Kohlehydrate waren nicht nachweisbar, Silberlsg. wurde ohne Spiegelbildung reduziert, Tannin gab keine Fällung, und in dem Verdampfungsrückstand lieſs sich kein Stickstoff nachweisen (?). Der höchste Trockenrückstand betrug 0,1476 g für 1 l mit 0,0069 g Asche, der höchste Permanganatverbrauch 0,0458 g für 100 ccm. Das frisch destillierte W. enthielt nur einen unwägbaren Trockenrückstand und reduzierte minimale Mengen Permanganat. In dem schleimigen W. fand O. E. R. ZIMMERMANN nur eine einzige als *Bacillus mucosus* bezeichnete Bakterienart, welche aus Stäbchen besteht, die an den Enden abgerundet sind, und von denen mehrere zu Fäden sich aneinander reihen. (Ber. d. naturw. Ges. Chemnitz 1893. 56; Chem.-Ztg. **18.** Rep. 3—4. 3/1.) BODLÄNDER.

Hugo Laser, *Der Wasserkochapparat von der Deutschen Kontinental-Gesellschaft in Dessau.* Der Apparat besteht aus einem mittels Gas zu heizenden Kochkessel und einem unter demselben angeordneten Vorwärmer, bezw. Kühler. Das zufliefsende W. wird in seiner Menge durch einen Überlauf geregelt; es gelangt zunächst in den Vorwärmer, wo es nach dem Prinzip des Gegenstromes fast die ganze Wärme des gekochten W. aufnimmt, indem es das von demselben durchflossene Röhrenbündel umspült. Auf diese Weise vorgewärmt, flieſst es durch eine vom Gasbrenner kräftig geheizte Rohrschlange in den Kessel, welcher 5 l faſst, wo es schon kochend eintritt und noch 10 Minuten lang kochend erhalten wird. Das W. flieſst durch ein Rohr oben ab in das Bündel des Vorwärmers, wo es sich durch Abgabe seiner Wärme an das frisch zuströmende W. abkühlt, um dann in der Höhe des Kochkessels zum Gebrauche zu erscheinen.

Das W., welches den (vorher nicht sterilisierten) Apparat nach 1 Stunde verlieſs, war keimfrei, besaſs nach $^3/_4$ Stunden eine Temperatur von 23,5° C., nach $1^3/_4$ Stdn. 26° C. (ungekocht 13° C.) und erreichte während des Kochens 99° C. Auch ein zweiter Vers., bei dem die Kochtemperatur auf 87° C. stieg, lieferte nach $1^1/_4$ Stde. ein steriles W. Dieser Vers. wurde angestellt, um zu sehen, wie der Apparat wirkt, wenn er mit W. gefüllt 24 Stunden gestanden hat. Nach drei ferneren Tagen wurde

der Vers. wiederholt; die Temperatur des erwärmten W. im Kessel betrug 70—78°, nach $1^1/_2$ Stunde kam das W. ebenfalls sterilisiert zum Vorschein. Die nach $^1/_4$-stündiger Thätigkeit des Apparates aus dem W. zur Entwickelung gebrachten Kolonien gehörten einer einzigen Bakterienart an, welche widerstandsfähige endogene Spuren bildet.

Vf. faſst sein Urteil über den Apparat dahin zusammen, daſs das von demselben gelieferte W., wenn auch nicht als sicher steril, so doch als durchaus brauchbar sich erwiesen hat, um so mehr als von den Cholera- und Typhusbacillen die Verss. von Rubner und Davids (**93**. II. 1041) wieder gezeigt haben, daſs eine Erhitzung auf 80° C. zu ihrer Abtötung ausreicht. Als Nachteil des Apparates ist angeführt die hohe Temperatur (26°), mit der das erhitzte W. abfließt, und daſs der Apparat nur für Gasheizung eingerichtet ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. 749—55. Hyg. Inst. Königsberg i. Pr.) Proskauer.

Richard Sondermann, *Untersuchungen zur Biologie der Cholerabakterien.* Die Verss. erstreckten sich darauf, die Einw. der im Darme des Menschen vorkommenden Substanzen auf Cholerabacillen zu prüfen. Die Resultate kann man dahin zusammenfassen, daſs die durch Kaliumcarbonat alkalisierte Gelatine ein etwas schlechterer Nährboden für Cholerabacillen zu sein scheint, als die durch Natriumcarbonat alkalisierte. Darmsaft wirkt nicht wesentlich auf die Entwickelung der Cholerabacillen in Nährgelatine ein. Borax in einer Menge der Nährgelatine zugesetzt, wie sie zur Herbeiführung der neutralen, resp. schwach alkal. Rk. genügt, wirkt entwickelungshemmend auf die Cholerabacillen; durch 15-stündigen Aufenthalt in einer 5%igen Borax-Bouillonlsg. werden die Bacillen vernichtet. 10%ige wss. Harnstofflsg. vernichtet die Choleravibrionen nach $1^1/_2$ Stunde, 25%ige Lsg. schon nach 1 Minute. Die antiseptische Wirkung der Galle auf die Cholerabacillen ist, wenn überhaupt vorhanden, minimal. Der Grund, weshalb Meerschweinchen, denen Cholera ins Duodenum gebracht werden, nicht erkranken, wenn nicht vorher der Ductus choledochus unterbunden wird, beruht allein auf der die Peristaltik der Därme anregenden Eigenschaft der Galle. (Diss. Bonn. 1893; Centr.-Bl. f. Bakter und Parasitenk. **14**. 770.) Proskauer.

Wunkow, *Über die Wirkung der niederen Temperatur auf Choleravibrionen.* Gelatinekulturen von Choleravibrionen wurden am vierten Tage nach ihrer Anlegung niederen Temperaturen unterworfen. Die dabei erhaltenen Resultate faſst Vf. zu folgenden Sätzen zusammen: 1. Cholerakulturen können ziemlich lange niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne daſs sie nach dem Aufthauen zum weiteren Wachstume unfähig werden. — 2. Wiederholtes Erfrieren scheint auf die Lebensfähigkeit der Vibrionen keine Wirkung auszuüben. — 3. Die Choleramikroben können verhältnismäſsig sehr niedrige Temperaturen (bis —32,5° C.) aushalten, ohne nach dem Aufthauen ihre Wachstumsfähigkeit einzubüſsen. (Wratsch. 1893. Nr.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **14**. 770—71.) Proskauer.

Analytische Chemie.

A. Künkler, *Viskosimeter für Maschinenschmieröle* (Fig. 31). Um kleine Mengen (30 g) von Öl, wie sie bei den Trennungen von Ölen, welche Gemenge von Mineralöl und fettem Öl darstellen, erhalten werden, auf ihre Viskosität zu prüfen, dient der in nebenstehender Figur abgebildete Apparat, welcher von C. Desaga in Heidelberg bezogen werden kann. Das cylindrische Gefäſs *w* dient zur Aufnahme des Öl-, bezw. Wasserbades, dessen Temperatur an dem bei *x* angebrachten Thermometer abgelesen werden kann. In dem Gestell *d*, welches fest in *w* eingesetzt, aber herausnehmbar ist, ruht das Viskosimeter, gehalten durch die Klammer *i*. Das Viskosimeter selbst ist aus starkem Glas gefertigt und besteht aus dem Einfüllrohre *K*, der Kugel

nachgewaschen. Wenn die Temperatur des Gases sich mit der der umgebenden L ausgeglichen hat, läfst man durch zeitweiliges Öffnen des Hahnes Schwefelsäure n fliefsen und gleicht so den Druck des Gases mit dem Atmosphärendruck aus. Fehler, welche der für die Analyse fester Substanzen bisher gebrauchte Apparat (F 33) hat, vermeidet Vf. in dem verbesserten Apparate (Fig. 34). Hier kann es nic vorkommen, dafs der Trichter durch den Gasdruck herausgehoben wird, und die L der zu analysierenden Substanz in Schwefelsäure kann in dem mit eingeschliffen

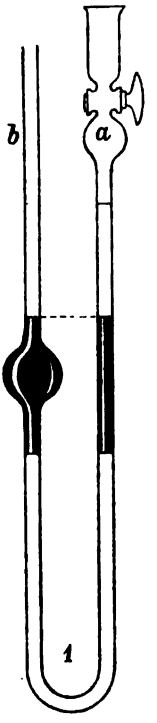


Fig. 32.

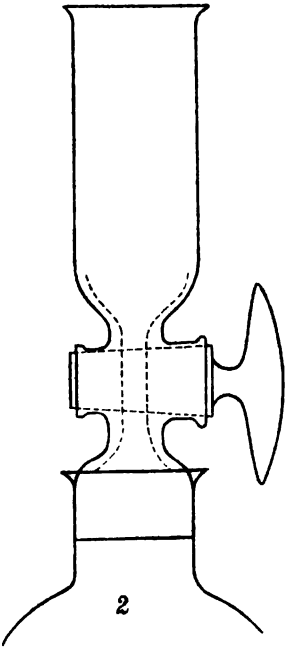


Fig. 33.

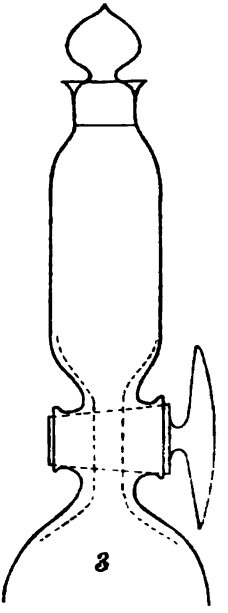


Fig. 34.

Stopfen versehenen Trichter bei geschlossenem Hahn vor sich gehen. Die Fehler Methode bestehen darin, dafs das Stickstoffdioxyd nicht völlig unl. in H_2SO_4 dafs sich kleine Mengen von Monoxyd bilden, u. dafs die Viskosität der H_2SO_4 schieden ist von der des W., mit welchem der Apparat graduiert ist. Um zu nauen Resultaten zu kommen, empfiehlt Vf., den Apparat empirisch zu graduie und hält es für vorteilhaft, unter geringer Druckverminderung zu arbeiten. (B Soc. chim. Paris **11**. 24—27. 5/1.) FROMM

Georg Gregor, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffs.* wird die Bestimmung der HCN in den offizinellen Wässern, Kirschlorbeer- u. Bitt mandelwasser behandelt, über welche es zahlreiche, von einander stark abweiche Vorschriften giebt. Die bisherigen Verff. berücksichtigen nicht mit dem erforderlich Nachdruck folgende drei Punkte: 1. Die Flüchtigkeit der HCN; 2. die Löslichk des AgCN in $AgNO_3$ und 3. die Löslichkeit des AgCN in HNO_3. Als Versuch

objekt diente in allen Fällen Kirschlorbeerwasser. Vergleichende Bestimmungen nach den bisher üblichen Verff. führten folgende Ergebnisse herbei:

	HCN	
	1.	2.
Gewichtsanalyse	0,945%	—
LIEBIG's Verf.	0,972 „	0,972%
F. MOHR-VIELHABER's Verf. . . .	0,972 „	0,972 „
C. MOHR's Verf. (Verf. d. öst. Pharmak.)	1,00 „	1,00 „

Alle titrimetrischen Verf. ergaben also der Gewichtsanalyse gegenüber ein erhebliches Plus. Bei der Gewichtsanalyse wurde in dem abgeschiedenen AgCN nach ROSE Ag durch Verbrennen bestimmt und aus dem Ag das HCN berechnet. VOLHARD's titrimetrische Methode war bisher noch nicht für die HCN-Bestimmung in offizinellen Wässern benutzt worden, erwies sich jedoch nach den Verss. Vfs. als das exakteste titrimetrische Verf.

Auf Grund zahlreicher kritischer Verss. gelangt Vf. zu folgenden Vorschriften für die Bestimmung der HCN in offizinellen Wässern:

1. Gewichtsanalytisch. Man versetzt 50 ccm des Wassers mit 5 ccm NH_3, nach dem Umrühren sofort mit 25—30 ccm $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg. und nach abermaligem Umrühren mit HNO_3 bis eben zur schwach sauren Rk. Die einzelnen Operationen sind rasch hintereinander ohne Zeitverlust auszuführen. Man verd. auf 200—300 ccm W., sammelt den Nd. auf einem Filter und bestimmt den CN-Gehalt durch Wägen des metallischen Ag nach ROSE.

2. Titrimetrisch. Man versetzt in einem $^1/_4$ l-Kolben 100 ccm des Wassers mit 5 ccm NH_3, 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg. und der nötigen Menge N_2O_3-freier HNO_3 bis zur schwach sauren Rk. u. ergänzt mit W. auf 250 ccm. Nach kräftigem Durchschütteln wird durch ein trockenes Filter filtriert, und 50 ccm des Filtrates werden auf Zusatz einiger Tropfen Fe^{III}-Sulfatlsg. mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlsg. nach VOLHARD zurücktitriert. Die Ggw. von A. ist ohne Einw. auf die Endreaktion, so daſs auch alkoh. HCN-Lsgg. nach VOLHARD titriert werden können. (Z. anal. Chem. **33**. 30—45. Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

N. Mac Culloch, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Thonerde, Kalk und Magnesia in Eisenerzen etc.* Wenn man eine Fl., welche den durch NH_3 oder Ammoniumacetat hervorgerufenen Nd. von Eisenoxydhydrat enthält, im geschlossenen Gefäſs auf 170° erwärmt, so verliert der Nd. sein Hydratwasser vollständig und wird kompakt; ist genügend viel Chlorammonium oder freie Essigsäure vorhanden, so wird der Nd. vollständig frei von Kalk oder Magnesia. Bei Ggw. von Thonerde findet selbst bei 210° keine Deshydratation statt. Das Mangan bleibt, wenn das Verhältnis von Mn zu Fe 1 : 20 nicht überschreitet, als „Manganoferrit" im Nd., wenn NH_3 zur Fällung angewandt wurde, während es bei Fällung mit Ammoniumacetat in Lsg. geht. Hierauf stützt der Vf. sein Verf., ohne daſs aus der vorliegenden Quelle ersichtlich wäre, welchen Zweck die Deshydratation des Eisenoxydniederschlages erfüllen soll, da doch die vollständige Trennung der Magnesia u. des Kalkes vom Eisen nach bequemeren Methoden gelingt. Man l. das Erz in HCl, schlieſst den unl. Rückstand nach einander mit H_2SO_4 und HF und durch Schmelzen mit Natriumcarbonat auf, vereinigt die Auszüge, reduziert durch Schwefelammon das Eisenoxyd, filtriert vom S, fällt Thonerde, Kieselsäure und Titansäure nebst etwas Eisen durch Neutralisation mit Ammoniumcarbonat, filtriert, untersucht den Nd. besonders, oxydiert die eingedampfte Lsg. mit HNO_3, giebt einen geringen Überschuſs von NH_3 hinzu und erhitzt unter Druck in einem schmiedeeisernen Cylinder, dessen

Konstruktion durch eine Zeichnung erläutert ist. Im Filtrat vom Eisenoxyd bestimmt man Kalk und Magnesia. (Journ. of the West of Scotl. Iron and Steel Inst. 1893. 86. Stahl u. Eisen **14**. 82—83.) BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Analyse des Zinnphosphürs durch flüssiges Brom.* Sowohl bei Anwendung von Königswasser als von Salpetersäure zur Lsg. des Zinnphosphürs entwickelt sich Phosphorwasserstoff, so daſs bei der Analyse zu wenig Phosphor gefunden wird.

Bei einem Phosphorgehalt von nur 0,795% und Anwendung von verd. Königswasser ergab sich z. B. ein Verlust von 4% Phosphor. Bei konz. Königswasser und einer Legierung von ca. 5% P-Gehalt kann infolge spontaner Entzündung des Phosphorwasserstoffs selbst Explosion eintreten.

Vf. lieſs nun mit Erfolg auf die Legierung flüssiges Brom unter einer Wasserschicht einwirken, wobei die Rk. nicht zu schnell verläuft, und das W. neben der Mäſsigung der Rk. auch zu gleicher Zeit die Lsg. des Metallbromürs bewirkt. Eine Bildung von Phosphorwasserstoff findet hierbei nicht statt, da die entstehende Bromwasserstoffsäure zu verdünnt ist, um zu schaden.

Zur Ausführung bringt man in einen Kolben von 60—80 ccm Inhalt ungefähr 1 g der Legierung in kleinen Stückchen (2—4 per Gramm), dann 40—50 ccm W., bedeckt das Gefäſs mit einem Trichter, setzt den Kolben in kaltes W. und giebt von 5 ccm Brom zunächst 1 ccm zu. Die Rk. verläuft unter Lichterscheinung, und muſs jede Temperaturerhöhung vermieden werden, da sich sonst ein gelatinöser Bodensatz von SnO_2 bildet. Das Brom wird in drei oder vier Portionen zugegeben, und ist die Operation in 5—10 Min. vollendet. Besser ist es, den Kolben nicht zu schütteln, da sonst das Brom sich in der wss. Lsg. des Zinnbromürs löst und weniger lebhaft reagiert. Sollten kleine Teilchen der Legierung unangegriffen zurückbleiben, so fügt man noch ein wenig Brom hinzu, erwärmt gelinde auf dem Wasserbad und überläſst das Gefäſs einige Zeit sich selbst. Die bei gelungener Operation erhaltene klare, rotbraune Lsg. wird zur Vertreibung des überschüssigen freien Broms in eine Porzellanschale gegossen, der Glaskolben einige Male mit konz. Salzsäure (Lsg. von etwaigen Flocken von SnO_2) nachgespült, die Lsg. mit dem gleichen Quantum W. verdünnt, die Schale mit einem Uhrglas bedeckt und auf einem Wasserbade gelinde erwärmt. Sobald das flüssige Brom verschwunden ist, nimmt man das Uhrglas ab und verjagt nun das gelöste Brom auf einem sd. Wasserbad, wobei die Verdampfung nicht zu weit getrieben werden darf, da bei konz. Lsg. sich bemerkbare Mengen von Zinn verflüchtigen könnten.

Alsdann kann man nach Fällung als Sulfür das Zinn bestimmen; einfacher ist es jedoch, das Metall auf elektrolytischem Wege nach der Methode von CLASSEN zu trennen. Hierbei wird die Lsg. in der Platinschale zunächst mit Ammoniak neutralisiert, bis der weiſse Nd. sich nur schwierig wieder löst, dann eine lauwarme konz. Lsg. von Ammoniumoxalat zugegeben. Das Auftreten von freiem Brom während der Elektrolyse läſst sich durch Zusatz von Ammoniumoxalat verhindern. Bei einer derartigen Entwicklung von Brom wurden nach Vf. die Platinapparate nicht angegriffen und in ihrem Gewicht nicht verändert.

Nach der Abscheidung des Zinns wägt man den Phosphor wie gewöhnlich als Magnesiumphosphat, jedoch muſs hierbei die Fällung wiederholt werden, da sich bei einem Ammoniumoxalatüberschuſs zugleich Magnesiumoxalat niederschlagen kann.

Ist der Phosphor allein zu bestimmen, so wird die Analyse um vieles dadurch vereinfacht, daſs das Tetrabromid des Zinns beim Erwärmen auf dem Wasserbade flüchtig ist. Man verdampft hierbei die Lsg. des Bromürs unter Zusatz von konz. Chlorwasserstoffsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Salzsäure auf, fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu u. filtriert die wenigen Flocken des event. noch gefällten Zinnsulfürs ab.

Die Analysen ergaben, daſs die meisten als Zinnphosphür mit 5% P im Handel vorkommenden Legierungen nur 1—2% P enthalten. Der höchste Gehalt an P betrug 5,6—5,7%.

Flüssiges Brom unter einer Wasserschicht läſst sich wohl in der analytischen Chemie besonders in allen Fällen anwenden, wo Säuren einen Verlust gasförmiger Substanzen (KW-stoffe, H_2S) verursachen würden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl lösen sich letztere glatt in flüssigem Brom, und bleibt der Kohlenstoff unangegriffen. Desgleichen kann man flüssiges Brom wahrscheinlich als Aufschlieſsmittel bei der Analyse einiger Mineralien verwenden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 262—67. [Oktober 1893.] Amsterdam. Lab. der Marine.) WACHTER.

G. P. Menegazzi, *Verhalten des Strychnins bei der Vitalischen Reaktion.* Bei einer toxikologischen Unters. erhielt Vf. mit der VITALI'schen Rk. (Einw. von alkoh. Kali auf den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure) die charakteristische Atropinfärbung, während der physiologische Tierversuch für Strychnin sprach. Vf. untersuchte demnach, ob die VITALI'sche Rk. sich auch auf Strychnin anwenden lasse, u. fand, daſs die violette Färbung, obwohl sehr vergänglich, auch bei diesem Alkaloid eintritt, bemerkbar noch bei 0,0001 g, unter der Bedingung, daſs das alkohol. Kali frisch bereitet, farblos und ca. 4%ig sei. (Atti del R. Instituto Veneto di science, lettere ed arti [7.] **4**. 1365—67.) SACHSSE.

Untersuchung *u. Beurteilung des Honigs.* (Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker vom 29. und 30/9. 93. in St. Gallen.) 1. Definition und Allgemeines. Honig ist das von den Honigbienen gesammelte und in die Wachszellen abgelagerte Sekret der Bienen. Je nach Abstammung und Gewinnung besitzt er verschiedene Farbe und verschiedenen Geruch. Frühjahrshonig ist stets hellgelb, während Sommerhonig gewöhnlich braun, mitunter grünschillernd ist. Alpenhonig ist sehr hell. Nach kürzerem oder längerem Stehen wird echter Honig fast immer zu einer körnigen Masse. Alpenhonig kann dann vollkommen weiſs wie Schweineschmalz aussehen.

2. Verfälschungen des Honigs. Fälschungsmittel: Glykose, Wasser, Mehl, Mineralstoffe. Auch das Füttern der Bienen mit Zuckerwasser zur Sommerszeit, zum Zweck der Honigvermehrung, ist als Fälschung zu bezeichnen. Ein aus noch ungedeckelten Waben ausgeschleuderter Honig ist weniger haltbar, als solcher aus gedeckelten Waben u. wird von den Bienenzüchtern unreifer Honig genannt. Manche überseeische Honige, sogen. Havannahonige oder wilde Honige, sind sehr unrein, weil bei der Gewinnung des Honigs Brut- u. Honigwaben zusammen eingestampft werden, und dann daraus der Honig ausgelassen wird. Solcher Honig enthält stets Bruchstücke von Bienenorganen.

3. Untersuchung. Unbedingt auszuführen sind: mikroskopische Prüfung, Bestimmung von D. der 1 + 2 verd. Honiglsg., Aschenbestimmung, Prüfung auf Mehl und optisches Verhalten. Bedingt zu bestimmen: die verschiedenen Zuckerarten, W. und Saccharin. a. Mikroskopische Unters. 20 g Honig werden in W. gelöst, filtriert, ausgewaschen und der Rückstand bei schwacher Vergröſserung untersucht. Bruchteile von Bienenorganen dürfen nicht vorkommen, nur einzelne Pollenkörner und Wachspartikelchen. — b. Spezifisches Gewicht. 1 Gewichtsteil Honig wird in 2 Gewichtsteilen W. gel. etc. — c. Mineralstoffe. 5—6 g Honig werden in Pt-Schale bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, die Kohle mit h. W. extrahiert, dann verascht, der wss. Auszug in die Pt-Schale zurückgegossen, zur Trockne verdampft und mäſsig geglüht. — d. Mehl. Honig wird mit W. aufgekocht u. nach dem Erkalten mit J-Lsg. geprüft. — e. Optische Prüfung. 25 g Honig werden

in 150 ccm W. gel., mit 12 g stärkefreier Hefe versetzt und bei 20° 48 Stdn. lang vergären gelassen, der Rückstand mit $Al(OH)_3$ geklärt, auf 150 ccm ergänzt und polarisiert. Dreht der Rückstand mehr als +1°, so ist auf einen Zusatz von Stärkezucker zu schliefsen und weiter zu prüfen. — f. Zuckerarten. Nach KÖNIG: „Die menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel". 3. Aufl. S. 788. Dextrose u. Lävulose ebenda. — g. Wasser. 10 g Honig mit W. auf 50 ccm verd., davon 5 ccm = 1 g Honig im flachen Schälchen mit Quarzsand oder Glassand auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft und im Dampfbade 16 Stdn. getrocknet. — g. Saccharin nach A. HILGER und SPÄTH, KÖNIG: „Die menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel". 3. Aufl. S. 804. — HÄNLE's dialytisches Verf. wird zur Zeit als zu wenig erprobt noch nicht empfohlen. — Grenzzahlen: Wasser 20%; D. der Lsg. 1 + 2 Minimum: 1,1200; Rohrzucker, Maximum 16%. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32**. 4—5.) HEFELM.

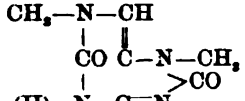
William E. Kunze, *Über die quantitative Bestimmung und Trennung der Kakaoalkaloide.* Zunächst unterwirft Vf. die bisher vorliegenden Verff. einer eingehenden Kritik, welche zu folgenden Urteilen führt: Durch die Nichtbeachtung des Caffeïns neben Theobromin sind 1. die nach den Verff. von SÜSS, TROJANOWSKI, ZIPPERER und LEGLER für Theobromin gefundenen Zahlen nur bedingungsweise richtig, d. h. nur auf reines Theobromin bezüglich, da die Richtigkeit von der Vollständigkeit der Entfernung des Caffeïns beim Entfetten abhängig bleibt. — 2. Die nach MULDER, WOLFRAM u. DIESING erhaltenen Resultate beziehen sich nicht, wie angegeben wird, auf Theobromin, sondern auf ein Gemisch von Theobromin mit Caffeïn. — 3. Das WEIGMANN'sche Verf. ist prinzipiell zu verwerfen. — 4. Dagegen ist die Methode von JAMES BELL und die WEIGMANN'sche Modifikation des MULDER'schen Verf. prinzipiell von Wichtigkeit. Die Unterschiede der Resultate nach den verschiedenen Verff. sind sehr hoch, sie schwankten bei derselben Sorte Kakao von 0,235% nach ZIPPERER bis 5,64% nach TROJANOWSKI. Die nach letzterem Verf. erlangten Zahlen sind völlig unwahrscheinlich.

Aus der Prüfung der vorliegenden Verff. ergab sich zunächst die Notwendigkeit, eine Gesamtalkaloidbestimmung durchzuführen und daran eine quantitative Bestimmung des Theobromins als des prävalierenden Bestandteiles zu knüpfen. Es zeigte sich dabei, dafs eine vorgängige Entfettung des Kakaos prinzipiell zu verwerfen ist, aus Mangel an einem nur das Fett u. nicht die Alkaloide aufnehmenden Lösungsmittels. Die Bestimmung der Gesamtalkaloide durch ein Extraktionsverfahren wurde nach mehrfachen negativen Resultaten aufgegeben u. zur Isolierung derselben durch Fällungsmittel geschritten. Als geeignetstes Fällungsmittel erwies sich *Phosphormolybdänsäure*, die man wie folgt darstellt: NH_4-Molybdat wird durch Na_2HPO_4 gefällt, der Nd. mit HNO_3-haltigem W. unter Zusatz von etwas NH_4-Molybdat ausgewaschen und darauf in W. suspendiert, unter Erwärmen mit Na_2CO_3 gelöst. Die Lsg. wird zur Trockne gebracht und bis zur Verjagung der NH_4-Salze geglüht; der Glührückstand mit HNO_3 befeuchtet und abermals geglüht. Die fast weifse Salzmasse wird mit W. erwärmt, HNO_3 bis zur stark sauren Rk. zugefügt und dann so viel W. zugegeben, dafs eine 10%ige Lsg. entsteht. Nach längerem Erhitzen wird vom Ungelösten abfiltriert und die goldgelbe Lsg. unter Schutz vor NH_3-Dämpfen aufbewahrt.

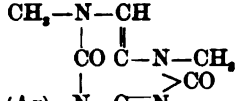
1. Bestimmung der Gesamtalkaloide. 10 g Kakao werden mit 150 ccm 50%ig. H_2SO_4 20 Min. lang gekocht, die Fl. wird abfiltriert und der Rückstand mit sd. W. gewaschen. Darauf wird warm mit grofsem Überschufs von Phosphormolybdänsäure gefällt, nach 24 Stunden abfiltriert und mit 800—1000 ccm 5%ig. H_2SO_4 ausgewaschen. Filter und Nd. werden noch feucht im Becherglas mit $Ba(OH)_2$-Lsg. übergossen und in die alkal. Fl. CO_2 bis zur vollständigen Ausfällung des Ba geleitet. Man dampft alsdann auf dem Wasserbad zur Trockne und bringt den Rück-

stand in ein Kölbchen, in dem man ihn mit sd. Chlf. am Rückflußkühler erschöpft. Die Chlf.-Lsg. wird in ein SOXHLET'sches Gläschen filtriert, auf dem Wasserbade bis zum letzten Tropfen abdestilliert und das Kölbchen schließlich getrocknet und gewogen. — Das nach diesem Verf. erhaltene Alkaloidgemisch ist stets völlig rein weiß und enthält nur Spuren von Mineralstoffen. Die ammoniakalische Lösung opalisiert und schäumt schwach. Der von ZIPPERER erwähnte gelbweiße, klebrige Begleiter des Theobromins ist hier ohne störenden Einfluß. Durch blinde Versuche wurde vorstehendes Verfahren zur Abscheidung der Gesamtalkaloide als exakt befunden.

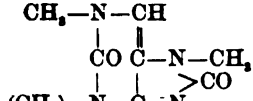
2. Trennung der Alkaloide. Zur Trennung des Theobromins vom Caffeïn erwies sich $AgNO_3$ am geeignetsten, das mit ammoniakal. Theobrominlsg. zunächst einen flockigen, weißen Nd. liefert, der sich bald, sehr schnell beim Erwärmen in überschüssigem NH_3 l. und beim längeren Kochen der ammoniakal. Lsg., nachdem alles NH_3 vertrieben ist, *Theobrominsilber*, $C_7H_7AgN_4O_2$, als kryst. Nd., unl. in A. und W., l. in NH_3 oder verd. HNO_3, liefert.



Theobromin



Theobrominsilber



Caffeïn

Ag ersetzt im Theobromin dasselbe H-Atom, welches bei seiner Ersetzung durch CH_3 zum Caffeïn führt. Theobrominsilber bleibt bei 130° konstant im Gewicht, während das von SCHMIDT erhaltene Salz $C_7H_7AgN_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ 8,10% Krystallwasser enthält. Caffeïn liefert erklärlich keine Ag-Verb.

Zur Theobrominbestimmung kann man entweder gewichtsanalytisch oder besser titrimetrisch nach VOLHARD Ag bestimmen im Theobrominsilber und daraus Theobromin berechnen. Man l. die Gesamtalkaloide in ammoniakal. W., erhitzt zum Sd., setzt einen bedeutenden Überschuß an $AgNO_3$-Lsg. zu und engt die Fl. durch Sd. bis auf wenige Kubikzentimeter ein, filtriert und wäscht mit sd. W. bis zum Verschwinden der Ag-Rk. aus. Im getrockneten Filterrückstand bestimmt man Ag durch Verbrennen. Man kann auch das Theobrominsilber auf gewogenem Filter wägen, den Nd. in verd. HNO_3 lösen, mit HCl entsilbern und Theobromin durch Ausziehen mit Chlf. quantitativ isolieren. — Titrimetrisch bestimmt man Theobromin, indem man wie oben die Ag-Verb. erzeugt, und zwar hier mit einem gemessenen Volum titrierter Ag-Lsg., und im Filtrat Ag mit Rhodanlsg. u. Ferrisalz als Indikator nach VOLHARD titriert. — Die Beleganalysen weisen sehr exakte Resultate auf. (Z. anal. Chem. **33**. 1—29.) HEFELMANN.

E. Riegler, *Eine leicht und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des Harnstoffs, beruhend auf der Zerlegung desselben durch Millon's Reagens.* Durch MILLON's Reagens wird der Harnstoff bekanntlich in gleiche Volume CO_2 und N zerlegt. Vf. fängt beide Gase zusammen auf, um aus deren Gesamtvolum Harnstoff zu bestimmen. Der Apparat besteht aus einem Probierrohr von 140 mm Höhe und 20 mm Lumen, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird. Die eine Bohrung trägt eine mit Hahn versehene Trichterröhre, die andere eine Glasröhre, durch welche das Probierrohr mit einem Azotometer verbunden wird. Die Hahntrichterröhre endet 15 mm unter dem Stopfen, die Leitungsröhre schließt mit dessen unterer Fläche ab. — Ausführung: In das Probierrohr wird 1 ccm der Harnstofflsg. gebracht, dann wird bei entferntem Glashahn der Cylinder verschlossen und in ein gleich hohes Becherglas mit W. gestellt. Nach 5 Minuten stellt man das

Niveau in beiden Büretten auf 0, drückt den Glashahn fest ein, schliefst ihn u führt mittels Pipette genau 2 ccm + 4—5 Tropfen MILLON's Reagens in die Trich röhre ein. Nachdem die erste Gasentwicklung vorüber ist, erwärmt man das Probi rohr bis zum mehrmaligen Aufkochen der Fl. und stellt das Probierrohr darauf das Becherglas mit W. Nach $^1/_2$ Stunde liest man Vol., Temperatur u. Baromet stand ab. 2 ccm sind für MILLON's Reagens abzuziehen. 1 g Harnstoff lie 724 ccm CO_2 + N bei 0° u. 760 mm Druck, während sich 744 ccm berechnen. Die Differenzen lagen bei ±0,01—0,52%. Mit 100 ccm Reagens, das längere Z haltbar ist, lassen sich 45 Analysen ausführen. Zur Darstellung von MILLO Reagens l. man 10 ccm Hg in 130 ccm HNO_3 vom D. 1,4 und setzt nach der Lg 140 ccm W. hinzu. — Zur Umrechnung auf Harnstoff dividiert man das Volum d Gases mit 2 und multipliziert statt mit dem theoretischen Faktor 2,142 mit 2,2 (Z. anal. Chem. **33**. 49—53. Jassy.) HEFELMANN.

Ed. Donath u. **Rob. Strasser**, *Über die Bestimmung des Indigotins im Indi* Die Vff. teilen die Ansicht von G. v. GEORGIEVICS (Das Indigo vom praktischen theoretischen Standpunkt dargestellt, Leipzig u. Wien 1892), dafs die Wertbestimm des Indigos nicht mit der des Indigotins zusammentrifft, weil auch Indigorot u Indigobraun die Intensität der Färbung und die Farbennuance beeinflussen, so d nur das Probefärben u. die kolorimetrische Prüfung den Wert des Indigos erken lassen. Die Methoden zur Bestimmung des Indigoblaues werden kritisch besproch (vergl. auch E. v. COCHENHAUSEN, **89**. I. 116). Die Oxydation des Indigos zu Is durch titrierte Legg. von Oxydationsmitteln giebt zu hohe und je nach der Art d Ausführung abweichende Resultate. Die Reduktion des Indigos zu Indigoweifs u die Wiedergewinnung des ersteren in unl. Form ist nicht zuverlässig, weil zuwe das Indigotin durch eine zu weitgehende Reduktion teilweise in Substanzen üb geführt wird, die der Regenerierung zu Indigoblau nicht mehr fähig sind. No schlechtere Resultate liefern die Extraktionsmethoden, bei welchen das Indig durch flüchtige Lösungsmittel extrahiert wird. Der Hauptfehler dieser Method ist die geringe Löslichkeit des Indigotins und andererseits die Löslichkeit ande Bestandteile des Indigos. Die Methoden, bei denen die Begleiter des Indigobla durch geeignete Lösungsmittel, W., Säuren, Alkalien und A., entfernt werden, u d Indigoblau im Rückstande direkt oder indirekt bestimmt wird, leiden an technisch Schwierigkeiten, die namentlich beim Filtrieren auftreten. Nach VÖLLER (**91**. I. 60 wird das mit Säure, Natronlauge, A. und heifsem W. extrahierte Indigo in ein GOOCH'schen Tiegel unter Druck filtriert und im Rückstand wird nach KJELDA der Stickstoff bestimmt, dessen Multiplikation mit 9,36 die Menge des Indigoblau ergiebt. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1894. 11—13. 1/1.) BODLÄNDER.

H. Wefers Bettink, *Die Bestimmung von flüchtigen Stoffen in Seife*. U flüchtige Riechstoffe in der Seife zu bestimmen, verfährt man am besten folgende mafsen. Man l. die Seife in W. u. setzt so viel verd. Schwefelsäure hinzu, als nöti ist, um die fetts. Salze zu zersetzen, da bei deren Anwesenheit ein Destillieren wegen des starken Schäumens unmöglich ist. Dann destiliert man mit Wasserdampf, s lange das Destillat, noch riecht, schüttelt dann dasselbe mit Dicarbonat, um di übergegangenen freien Säuren zu binden, u. zieht den Riechstoff mit PAe. oder ein Mischung von Ä. u. PAe. aus. Bei Anwendung von Dicarbonat riskiert man nicht, die ätherartigen Riechstoffe selbst zu zersetzen. Der PAe.-Auszug wird mit $CaCl_2$ getrocknet und verdampft. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 8—9. 19/1. Utrecht.) MUHLERT.

Schlufs der Redaktion: den 30. Januar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 8. 21. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Lunge, *Die Columbische Weltausstellung in Chicago.* (Schluſs zu S. 260.) Die metallurgische Ausstellung Englands entsprach nicht der Bedeutung dieses Landes für die Metallgewinnung; nach dem Spezialkatalog dieser Gruppe macht der Vf. Angaben über die Art der Metallgewinnung in England. Frankreichs chemische Industrie war schlecht vertreten, besser die Ruſslands; namentlich gewährte die Erläuterung der kaukasischen Erdölgewinnung groſses Interesse. Eine eigentümliche Art der *Calomelgewinnung* wurde von einem japanischen Aussteller vorgeführt, in dessen Familie dieselbe seit 300 Jahren ausgeführt wird. Ein kleiner eiserner Topf wird mit einer besonderen im Dorfe Isawa, Provinz Isé, vorgefundenen Erde (eine Art Lehm oder Bolus) überall auſser am Boden ausgefüttert. Man erhitzt den Topf mäſsig über einem Feuer und wirft einen Fingerhut voll Quecksilber mit zwei Kugeln aus jenem Thon und Salz, getränkt mit Salzmutterlauge, hinein. Man benetzt die Oberfläche des Lehms und bedeckt den Tiegel mit einem gut aber nicht luftdicht schlieſsenden Deckel und erhitzt. Die aus dem Magnesiumchlorid der Salzmutterlauge entstehende HCl greift zusammen mit dem Luftsauerstoff das Quecksilber an, und es sublimiert ein feines Netzwerk von sehr dünnen, durchsichtigen, glänzenden Schuppen von Columel (Keifun), der von Sublimat frei ist und wegen seiner voluminösen Form sich viel leichter mischen und dispensieren läſst als der in Europa dargestellte Calomel. Der Quecksilberverlust beträgt 16%. — Amerika hatte seine chemische Industrie in ungenügender Weise, seine Rohstoffe sehr gut und seine Metallurgie lückenhaft vorgeführt. Die chemische Groſsindustrie ist in Amerika noch nicht sehr entwickelt, sie findet aber so günstige Bedingungen, daſs der deutschen Industrie ein erheblicher Kampf droht. — Die *Gewinnung des Nickels* aus dem kanadischen Magnetkies mit 3,45—5,04% Ni und 1,62—3,78% Cu, welches von Kobalt völlig frei ist, erfolgt durch Rösten, wobei der Schwefel von 18—25% auf 7% heruntergeht, und die 35—47% Eisen in Oxyd verwandelt werden, darauf Schmelzen in Herreshoftöfen ohne Zuschlag, da der als Gangart dem Erz beigemischte Diorit ein sehr gutes Fluſsmittel ist. Es fällt ein Stein mit 20—25% Cu, 18—23% Ni, 25—35% Fe und 20—30% Schwefel, der gebessemert wird und dadurch vom Eisen fast völlig befreit wird, während der Schwefel um 5—10% vermindert und das Kupfer auf 45%, das Nickel auf 40% erhöht wird. Die Schlacken mit 2% Cu und 3,5% Ni gehen in den Schachtofen zurück. Der Bessemerstein enthält im Durchschnitt 43,36% Cu, 39,96% Ni, 0,3% Fe, 13,76% S, 7 Unzen Ag, 0,1—0,2 Unzen Au und 0,5 Unzen Platin in der Tonne. Der Stein wird entweder durch Totröstung und Reduktion durch Holzkohle oder Gase direkt auf eine Legierung mit 50% Cu, 49% Ni und 1% Fe, Si und C verwandelt, die wie Nickel aussieht, leicht schmilzt, sich leicht gieſsen läſst und für sich oder nach weiterer Legierung mit Zink vielseitige Verwendung findet, oder er wird zur Gewinnung von reinem Nickel im Schachtofen mit Natriumsulfat geschmolzen, das dabei in Sulfid übergeht und Eisen und Kupfer in Sulfide, resp. leichtflüssige Sulfosalze verwandelt, während ein in der Schmelze unl. Nickelsubsulfid zu Boden sinkt. Man läſst die Schmelze verwittern, wobei Ätznatron

entstehen soll, u. schmilzt den verwitterten Teil mit dem Subsulfid, welches dadurch der Hauptmenge seines Schwefels beraubt wird; es fällt Rohnickel, ein kupferreicher Oberstein und ein nickelreicher Unterstein, aus welchem schliefslich ein reines Nickelsulfid gewonnen wird, das durch Rösten in Oxyd verwandelt wird und so in den Handel kommt. Aus dem Oxyd wird massives nicht poröses Metall gewonnen. Die Hauptverwendung findet Nickel zur Darst. von Nickelstahl, welcher bei $3^1/_4$% Ni eine hervorragende Festigkeit und Geschmeidigkeit besitzt, und da er dem Bruche vollständig widersteht, das geeignetste Material für Panzerplatten bildet. Ein Nickelstahl mit 27% Ni vereinigt die Zähigkeit von Rohleder und die Festigkeit von Stahl, rostet nicht und ist unmagnetisch.

Der Vf. beschreibt ferner das RÖSSLER-EDELMANN'sche *Entsilberungsverfahren für Blei*, bei welchem die Entsilberung durch eine Legierung von Nickel mit 0,5% Aluminium erfolgt. Letzteres bewirkt, dafs die Metallflächen immer blank bleiben, und dafs man in einer Operation das sämtliche Silber bis auf 0,0004% ausziehen kann. Das Silber ist nicht in einem Schaum von Oxyden, sondern in einer oxydfreien Legierung enthalten, die durch Aussaigern fast bleifrei gemacht werden kann und 20—40% Ag, 3—4% Pb, 1,5—2% Cu und 76,5—54% Zn nebst wenig Al, Fe, As und Sb enthält. Diese Legierung wird als lösliche Anode zur elektrolytischen Gewinnung eines sehr reinen Zinks verwandt und der Reichschlamm mit 80—74% Ag und 10—12% Pb wird ohne Kupellieren auf Feinsilber verschmolzen. — Grofse Bedeutung gewinnt immer mehr die Extraktion der Edelmetalle durch Cyankalium; die Edelmetallverluste; über die vielfach geklagt wird, werden durch ein besonderes Verf. der Behandlung des durch Zinkschwamm hervorgerufenen Nds. vermieden, bei welchem das Zink durch 50%ige H_2SO_4 ausgezogen wird. — Die *Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte* findet in den Vereinigten Staaten noch keinen Eingang; es steht ihr das Vorurteil entgegen, dafs der Bienenkorbkoks ausschliefslich für metallurgische Zwecke geeignet sei. — Zum Schlufs beschreibt der Vf. die Ausstellung der amerikanischen Erdölindustrie. (Z. angew. Ch. 1894. 37—46. 15/1.) BODLÄNDER.

J. F. Rijkman, *Refraktometrische Untersuchungen.* (Forts. von **93**. II. 900.) Dieselben Verhältnisse wie bei den Refraktionen finden sich noch klarer bei den Dispersionen der erwähnten Körper. Für Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$, Anilin, $C_6H_5.NH_2$, waren die gefundenen Molekulardispersionen 12- bis 30-mal des Wertes von H_2 (= 0,04) gröfser, als die berechneten Werte, z. B. für $C_6H_5.NH_2$ berechnet = 1,64, gefunden 2,26.

Hinsichtlich der nächsten Homologen dieser Körper haben die Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$ (gefunden 1,91), Diphenylmethan, $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, u. Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$ (gefunden 1,91), geringere Molekulardispersionen, obgleich sie ein CH_2 mehr enthalten, während die Homologen mit der CH_2-Gruppe zwischen dem Benzolkern und einem Wasserstoff (Toluylsäure, $C_6H_4.CH_3.CO_2H$, p-Tolnidin, $C_6H_4.CH_3.NH_2$) höhere Dispersionen (gefunden 2,39, resp. 2,47) zeigen.

Zieht man von den Molekulardispersionen folgender Verbb.: $C_6H_2(CH_3)_4$ = 2,36; $C_6H(CH_3)_5$ = 2,54; $C_6H_4(C_2H_5)_2$ = 2,23; $C_6H(C_2H_5)_5$ = 3,48; $C_6(C_2H_5)_6$ = 3,94; $C_6H_5.C_2H_7$ = 2,01 die für Benzol gefundene Dispersion = 1,48 ab, so erhält man für jedes CH_2 = 0,22; 0,21; für C_2H_4 = 0,38; 0,40; 0,41; für C_3H_6 = 0,53. Diese Werte ändern sich in den vom Vf. untersuchten Monophenolen nicht, woraus folgt, dafs die Dispersion auch in den anormalen Fällen einen vollkommenen Parallelismus mit der Refraktion zeigt.

Läfst man die Verb. zweier Gruppen, z. B. $C_6H_5.COOH$, $C_6H_5.NH_2$ etc. unversehrt, so bleiben auch die optischen Konstanten dieser Verbb. unverändert, und die zwischen Phenyl und Wasserstoff eingeschobenen CH_2-Gruppen treten mit ihren eigenen Werten auf. Hingegen bewirkt die Einführung eines CH_2 zwischen die zwei

speziellen Gruppen, z. B. $C_6H_5—CH_2—COOH$, eine Verminderung (Normalisation) der optischen Konstanten, und zwar eine um so gröfsere, je gröfser die Dispersion der ursprünglichen Verb. war.

Zur Kontrolle, dafs die Werte der Refraktion und Dispersion in den höheren Gliedern der homologen Reihen konstant werden, d. h. dafs man dieselben unabhängig von der Natur der Reihen berechnen kann, können Verbb. der Zus.:

$$x—x,\quad y—y \quad \text{und} \quad y—x$$

dienen, in welchen x und y die Endgruppen (Spezialgruppen) OH, COOH, NH_2, C_6H_5 etc. darstellen, mit welchen eine zur Normalisation genügende Anzahl von CH_2-Gruppen verbunden ist

Die Unters. einer Reihe derartiger und anderer Verbb., wie Pentamethylenglykol, $HO(CH_2)_5OH$, Trimethylendibromür, $Br(CH_2)_3Br$, Heptylamin, $CH_3(CH_2)_6NH_2$, Glutarsäure, $COOH(CH_2)_3.COOH$, Azelainsäure, $COOH(CH_2)_7.COOH$, Sebacinsäure, $COOH(CH_2)_8.COOH$, Äthyloxalat, $C_2H_5.O.CO.CO.OC_2H_5$, Äthylmalonat, $C_2H_5O.CO.CH_2.COOC_2H_5$, Äthylsebacat, $C_2H_5.O.CO(CH_2)_8.COOC_2H_5$, Äthylacetat, $CH_3.COOC_2H_5$, n-Äthylbutyrat, $CH_3(CH_2)_2.COOC_2H_5$, Äthyllaurat, $CH_3(CH_2)_{10}.COOC_2H_5$, Guajakol, $C_6H_4.OH.OCH_3$ (1 : 2), Guajakoläthyläther, $C_6H_4.OC_2H_5.OCH_3$, Guajakolcetyläther, $C_6H_4.OC_{16}H_{33}.OCH_3$, n-Butylalkohol, $CH_3(CH_2)_3OH$, p-Toluidin, $C_6H_4.(CH_3)NH_2$, Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3.CH$, Lävulinsäure, $CH_3.CO(CH_2)_2.COOH$, u. a. ergab genau dieselben Werte der Homologie, wie die früheren Untersuchungen. Es berechnen sich für CH_2 die Refraktion (A) zu 7,58; 7,59; 7,60 etc., für die Dispersion ($\beta—\alpha$) zu 0,136; 0,134; 0,133; 0,137 etc. Ebenso finden sich bei den Anfangsgliedern teils gröfsere, teils kleinere Werte.

In den Äthern ist der Wert der Homologie sehr verschieden, je nachdem CH_2 in das Säureradikal oder in das Alkoholradikal eingeführt ist, wodurch sich erklärt, warum man unter den Anfangsgliedern metamerer Fettsäureäther bedeutend von einander verschiedene optische Konstante gefunden hat. Hingegen liefs sich voraussagen, dafs die metameren Äther, deren Säure- und Alkoholradikal eine gröfsere Anzahl von CH_2-Gruppen enthalten, wie z. B. Cetylbutyrat, Oktyllaurat, Butylpalmitat, identische Molekularrefraktionen und -dispersionen zeigen werden.

Aus den für die Körper der Formel $x—(CH_2)—x$ erhaltenen Werten lassen sich die Werte der Spezialgruppen (x) berechnen, indem man für jedes CH_2 den Normalwert der Homologie abzieht u. die Differenz durch 2 dividiert. Des weiteren wurden Werte mittels der beiden Verbb. $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ und $CH_3—(CH_2)_n—y$ (Ketone, Oxime, Amide etc.) berechnet.

In folgender Tabelle sind die Werte für β, α und A zusammengestellt und zugleich in der letzten Reihe die Fehlergrenzen angegeben:

x	β	α	A	(E)	y	β	α	A	(E)
$—CH_3$	8,965	8,81	8,615	±0,02	—OH	4,35	4,30	4,25	±0,04
—Br	15,34	14,92	14,40	±0,03	$—C_6H_5$	45,20	43,62	41,69	±0,07
—CN	9,22	9,07	8,88	±0,02	$—CO.CH_3$	17,51	17,20	16,82	±0,06
$—NH_2$	7,58	7,41	7,19	±0,03	$—CO.NH_2$	16,47	16,06	15,57	±0,06
COOH	12,35	12,15	11,89	±0,04	CH : NOH	17,71	17,25	16,69	±0,06
$COOC_2H_5$	27,77	27,33	26,78	±0,06	J	25,59	24,56	23,32	±0,15
$COOCH_3$	19,90	19,58	19,18	±0,05	OC_6H_5	48,94	47,19	45,06	±0,17
					$—O.C_6H_4.OCH_3$ (1 : 2)	61,04	58,88	56,26	±0,18
					—CO—	8,22	8,07	7,90	±0,06

Durch Kombination der aus den Reihen $x—(CH_2)_n—x$ u. $x—(CH_2)_n—y$ für die Spezialgruppen gefundenen Werte lassen sich nun die Werte für die vorgeschrittenen

Glieder einer dritten Reihe $x—(CH_2)_n—y$ berechnen, und werden diese Werte a den durch den Versuch gefundenen Werten innerhalb der zulässigen Fehlergren identisch sein müssen.

Die vom Vf. in dieser Hinsicht bei n-Alkylbromüren, $CH_3—(CH_2)_n—Br$, n-Alky cyanüren, $CH_3—(CH_2)_n—CN$, n-prim. Aminen, $CH_3—(CH_2)_n—NH_2$, n-Fettsäure $CH_3—(CH_2)_n—COOH$, Fettsäureäthyläthern, $CH_3—(CH_2)_n—COOC_2H_5$, Phenylkörpe $C_6H_5—(CH_2)_n—x$ (x = COOH, $COOC_2H_5$, NH_2), acetylierten Fettsäuren durc geführten Unterss. zeigen auch ohne Berücksichtigung der zulässigen Fehler g Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten, ein Bew einerseits der Richtigkeit des Vorgehens des Vfs., andererseits der für die betreffend Körper gefundenen Zahlen.

Beispiel: Phenyläthylamin, $C_6H_5—(CH_2)_2—NH_2$; a. Wert von β: gef. 68,58; b rechnet 68,56. — b. Wert von α: gefunden 66,53 $\pm$0,07; berechnet 66,54 $\pm$0,10. c. Wert von A: gefunden 64,05; berechnet 64,06. (Forts. folgt.) (Rec. trav. chi Pays-Bas **12**. 268—85.) WACHTER.

Percy Frankland, *Das Polariskop in Beziehung zur chemischen Konstitution* Der Vf. bespricht den Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität und d Krystallform, wie er durch die Unterss. von PASTEUR festgestellt worden ist, knüp daran die Darst. der stereochemischen Auffassung von LE BEL und VAN'T HO und weist auf die Erfolge hin, welche diese Anschauungen durch die klassische Unterss. von E. FISCHER in der Zuckerreihe gehabt haben. Von den nach d Theorie möglichen Raumisomeren des Traubenzuckers, 16 aktive u. 8 inaktive, si bereits 13 dargestellt; die Verss. u. Folgerungen, durch die E. FISCHER die Konstitutio der Isomeren festgestellt hat, werden an dem Beispiele der Glykose und Gulose e läutert, und die bisher bekannten Zucker vom Typus der Glykose werden aufgezäh Der Vf. geht sodann auf die Hypothesen von GUYE und CRUM BROWN ein, erläut die Beziehungen zwischen dem Gewicht der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffato verbundenen Gruppen und deren Drehung am Beispiel der Äther der Glycerinsäu und hebt auch die Beobachtungen hervor, die den aus der Hypothese von GU gezogenen Folgerungen widersprechen. So haben im Diacetylglycerinsäuremethyläth die mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Gruppen $CH_3.CO.O$ u. $CH_2O.C$ gleiches Gewicht, im Diacetylglycerinsäureäthyläther die Gruppen $CH_3CO.OCH_2$ u $CH_3.CH_2O.CO$; trotzdem ist deren Drehung keineswegs gleich Null, und auch d Sinn der Drehung ist nicht verschieden von dem der anderen Glieder derselben Reih (North of England Inst. of Technical Brewing, Manchester. [20/10.* 93.]; Chem. Ne **69**. 1—3. 18—19. 28—29. 40—41.) BODLÄNDER.

Felix Oettel, *Zur Elektrolyse der Alkalichloride.* NOURRISSON hat angegeben dafs die Zersetzungsspannung von Chlornatriumlsg. theoretisch 2,02 Volt sei; hierb wurden aber für die Bildung von Verbb. aus Chlor und Sauerstoff 60 cal. eingesetz während nach des Vfs. Anschauung diese Bildung von Chlorverbb. ein sekundäre Prozefs ist, der die Stromarbeit nicht beeinflufst, und der aufserdem, da er Wär verbraucht, die Zersetzungsspannung erhöhen würde. Die Zersetzungsspannung d Kochsalzlsgg. ergiebt sich aus der Gleichung:

$$-(Na.Cl.H_2O)-(H_2.O) + (Na.O.H.H_2O) = -965{,}1-683{,}6 + 1118{,}1 =$$
$$-530{,}6 \text{ cal.} = \frac{530{,}6}{230{,}67} = 2{,}30 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert wurde vom Vf. durch Messung des Polarisationsstromes gefunden zu niedrige Werte erhält man bei Messung des Polarisationsstromes durch ein In strument von zu niedrigem Widerstand. Das Auftreten von Sauerstoff neben Chl an der Anode rührt von einer Zers. der an der Kathode gebildeten Natronlauge h

und unterbleibt, wenn man durch steten Zulauf von Salzlauge zur Kathodenkammer die Ansammlung von viel Ätznatron verhindert. Je mehr Sauerstoff an der Anode auftritt, um so schlechter ist demgemäfs die Stromausbeute. (Chem.-Ztg. **18**. 69—70. 5/1.)
BODLÄNDER.

G. Gore, *Über die Zersetzung von Flüssigkeiten in Berührung mit gepulverter Kieselsäure etc.* Gefällte Kieselsäure wurde geglüht und mit zahlreichen Substanzen in Lagg. wechselnder Konzentration geschüttelt. Die Kieselsäure war vor dem Glühen mit der Substanz, mit der sie später behandelt werden sollte, und darauf mit reinem W. ausgewaschen worden. Der Gehalt der Fl. wurde nach dem Absetzen der Kieselsäure bestimmt und mit dem Gehalt der angewendeten Fl. verglichen. Aus den Lagg. folgender Substanzen wurde durch die Kieselsäure gelöste Substanz absorbiert: HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, HJO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ (10%), Weinsäure, Bernsteinsäure, $CuSO_4$, $CoCl_2$, $FeSO_4$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, LiCl, NaCl, NaBr, NaJ, Na_2HPO_4, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaCy, KBr, KJ, KNO_3, $KHSO_4$, $KHCO_3$, K_2CO_3, KCy, RbCl, RbJ, Rb_2SO_4, AmCl, AmBr, Am_2SO_4, NH_3, Ammoniumsesquicarbonat, Trimethylamin und Jod. Besonders stark war die Absorption der gelösten Substanz bei den Akalien und den Cyaniden. Sie stieg bei Na_2CO_3 in den verdünntesten Lösungen auf 83,4%, bei NaCy auf 86,7, bei K_2CO_3 auf 83,4, bei KCy auf 87,5, bei Ammoniumsesquicarbonat auf 60,0, bei Ammoniak auf 20,9 und bei J auf 38,0%. Im allgemeinen war die Absorption aus verd. Lösungen die relativ gröfste, zuweilen trat bei gewissen Konzentrationen einer Lösung Absorption ein, während andere keine Veränderung erlitten. Die Konzentration der Lösung änderte sich nicht bei CrO_3, $H_2C_2O_4$, Citronensäure, $NiCl_2$, $NiSO_4$, $FeCl_2$, $Na_2B_4O_7$ und RbBr. Die Konzentration der Lösung nahm nach der Behandlung mit Kieselsäure zu bei $H_4P_2O_7$ (1%ige Lösung), $CuCl_2$, $CoSO_4$, $MnSO_4$, $MnCl_2$, $CdSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, KJO_3, $KClO_3$ und K_2SO_4. Bei einer 5%igen KJO_3-Lag. hatte die Konzentration um 6,34% ihres Wertes zugenommen. In den übrigen Fällen einer Vermehrung der Konzentration betrug dieselbe meist weniger als 1% ihres Wertes.

In einer Lag. zweier Salze wird die Absorption des einen durch die Ggw. des anderen beeinfluſst; die Absorption ist stärker beim Schütteln mit SiO_2 als bei Filtration durch eine Schicht derselben. Die Zeitdauer der Behandlung mit Kieselsäure scheint keinen Einfluſs zu haben. Die Vermehrung der Menge der Kieselsäure erhöht die Absorption aber nicht proportional der Zunahme. Die Temperatur hat einen geringen Einfluſs auf die Absorption. Zusatz von A. zur wss. Lag. vermehrte die Absorption von K_2CO_3, verminderte diejenige von NaCy. Bariumsulfat riſs aus einer Lag. von KNO_3 mehr beim Ausfallen mit sich, wenn die beiden Substanzen durch Umsetzung von K_2SO_4 mit $Ba(NO_3)_2$ in der Lag. entstanden waren, als wenn früher gefälltes $BaSO_4$ zu einer Lag. von KNO_3 gesetzt wurde. *Titansäure*, deren Pulver feiner ist, als das der Kieselsäure hat auf Alkalien und Cyankalium einen geringeren absorbierenden Einfluſs, als Kieselsäure; ähnliches gilt für Thonerde, Eisenoxyd, Magnesiumcarbonat und Bariumsulfat, Zinnsäure und Calciumcarbonat haben keinen Einfluſs. Gemischte Pulver absorbieren anders, als jedes der Pulver für sich.

Es geht hieraus hervor, daſs der Einfluſs des Pulvers sich nicht nur auf die gelöste Substanz, sondern auch auf das Lösungsmittel erstreckt, weil sonst die Zunahme der Konzentration nicht erklärt werden könnte. Die Rk. zwischen Pulver u. Lag. ist eine umkehrbare und müſste den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes folgen. Als Folge der beobachteten Erscheinung dürfte aufzufassen sein, daſs die Absorption der Alkalien durch den Ackerboden mehr auf Rechnung der Kieselsäure als der Thonerde kommt. Die Cyanverluste bei der Goldextraktion durch Cyankalium rühren wahrscheinlich zum Teil von der Absorption durch die Kieselsäure des Erzes

her. Vielleicht läfst sich Jod aus sehr verd. Lsgg. durch Behandlung mit Kieselsäure ausziehen und durch Erhitzen der letzteren wiedergewinnen. (Proc. of the Birmingh. Philos. Soc. **9**. I.; Chem. News **69**. 22—24. 33. 43—46.) BODLÄNDER.

C. Laar, *Über die Formen der Strukturisomerie.* Im Anschlufs an frühere Unterss. (Ber. **18**. 648 und **19**. 730) entwickelt Vf. ein System der Strukturisomerieformen, bei welchem die Isomerien in erster Linie eingeteilt werden in Isomerien mit Valenzwechsel und solche ohne Valenzwechsel und die letzteren weiterhin je nach der Zahl der Atome, welche die Strukturverschiedenheit bedingen. Vf. unterscheidet infolge dessen:

A. Isomerien ohne Valenzwechsel.	B. Isomerien mit Valenzwechsel.
I. Viergliedrige Formen.	III. Dreigliedrige Formen.
II. Sechsgliedrige Formen.	IV. Fünfgliedrige Formen.

Auf die Einzelheiten der Unterordnung der verschiedenen Fälle unter die obigen Klassen einzugehen, ist im Auszuge nicht möglich. (Sitzungsber. der Niederrhein. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde. Sep.-Abzug. Bonn. 5/7. 93.) FROMM.

G. Massol, *Thermische Untersuchungen über organische Säuren und besonders über die Säuren der Oxalsäurereihe.* Zusammenfassende Darst. früherer Unterss. des Vfs., über welche einzeln berichtet worden ist. (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 145—227. — C. **89**. I. 740; II. 16. 316; **90**. I. 897; II. 421; **91**. I. 781; II. 10. 13; **92**. I. 127. 268; **92**. II. 66. 148. 207.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

H. Pélabon, *Verbindung von Wasserstoff u. Selen in einem ungleich erwärmten Raume.* Wasserstoff kann sich unter gewissen Umständen teilweise direkt mit Selen verbinden. Vf. hat nun Röhren, in denen Wasserstoff und Selen eingeschlossen waren, ungleichmäfsig, d. h. an dem einen Ende etwas stärker als an dem anderen erhitzt und hat dann das Verhältnis zwischen dem Partiärdruck des Selenwasserstoffes und dem totalen Druck bestimmt. Die erhaltenen Zahlen werden mitgeteilt, ohne dafs bestimmte Folgerungen daraus gezogen werden. (C. r. **118**. 142—44. [15/1.*].) SACHSSE.

Harry E. Armstrong und **A. Lapworth**, *Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrate.* In Fortführung der (**91**. I. 973) beschriebenen Verss. haben die Vff. die Einw. von Säurechloriden auf Nitrate unter Ausschlufs von Luft im CO_2-Strome geprüft. Bei der Behandlung von Acetylchlorid mit Silbernitrat wird die Hälfte des Chlors gasförmig entwickelt und die Hälfte als Chlorsilber zurückbehalten; aufser dem Chlor entweicht nur Stickstoffsuperoxyd. Im allgemeinen wird bei der Einw. von Säurechloriden auf Nitrate nur das Chlor des Chlorids durch Sauerstoff des Nitrats ersetzt. Salpetersäureanhydrid greift Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter Bildung der Oxyde und Entwickelung von Chlor und Stickstoffperoxyd an. Es ergiebt sich aus den Verss. der Vff., dafs das Chlor in Säurechloriden nicht die ihm gewöhnlich zugeschriebene starke Affinität besitzt. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 36. 19/1.) BODLÄNDER.

S. Tanatar, *Über die Reaktion zwischen salzsaurem Hydroxylamin u. Natriumnitrit.* (Berichtigung.) Vf. bemerkt zu seiner vorläufigen Mitteilung über diesen Gegenstand (**93**. II. 908), dafs die Ggw. von Alkalien und gewissen Basen die Rk. zwischen salzsaurem Hydroxylamin u. Natriumnitrit beeinträchtigt, unter Umständen

auch verhindert. Es scheint, daſs nur freie salpetrige Säure auf Hydroxylaminsalze einwirkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 187. 22/1. [24/12. 93.] Odessa. Univ.-Labor.)
MEYER.

A. Rossel und **L. Frank**, *Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride.* Schmilzt man Phosphorsalz, $NaNH_4HPO_4$, mit blattförmigem Aluminium zusammen, so bildet sich brennbarer Phosphorwasserstoff. Wird dagegen die Rk. in einem Strome trockenen Wasserstoffs ausgeführt, so l. sich das Aluminium in dem schmelzenden Salze auf, u. es destilliert Phosphor ab. Im Reaktionsrückstande findet sich Thonerde, Thonerdenatron u. ein Phosphoraluminium, welches durch W. in Al_2O_3, P_2O_5 u. PH_3 zers. wird. Dasselbe ist wahrscheinlich identisch mit der Verb. Al_3P_5, welche beim Überleiten von Phosphordämpfen über hoch erhitztes Aluminium als graues Pulver erhalten wurde. Ebenso wie Phosphorsalz verhalten sich Natriummetaphosphat, Metaphosphorsäure, Phosphorpentoxyd, sowie natürliche und künstliche Calcium- u. Magnesiumphosphate: Geglühtes Knochenmehl, Phosphoritpulver, Magnesiumpyrophosphat u. Calciummetaphosphat. Interessant ist die Thatsache, daſs bei einem Zusatz von Kieselsäure annähernd sämtlicher Phosphor aus den Phosphaten in Freiheit gesetzt u. abdestilliert werden kann, und zwar geht die Rk. am vollständigsten vor sich, wenn die Verhältnisse nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10Al + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2,$$
$$6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2.$$

Ein ganz unerwartet heftiger Reduktionsprozeſs vollzieht sich bei der Einw. von Aluminium auf Sulfate. Barium- und Calciumsulfat, sowie Superphosphat (durch Behandeln von geglühten Knochen mit H_2SO_4 hergestellt) werden unter Schwefelabscheidung und kräftiger Explosion zersetzt. Auch Chloride (sogar Chlornatrium) werden bei höherer Temperatur, einige, wie Chromchlorid, unter Bildung von freiem Chlor, zerlegt. Vff. empfehlen die Herstellung von Phosphor durch Erhitzen von Al (2,1—2,5 Tle.), $NaPO_3$ (6 Tle.) und SiO_2 (Kieselguhr, 2 Tle.) im Wasserstoffstrom als instruktiven Vorlesungsversuch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 52—55. 22/1. [11/1.].)
MEYER.

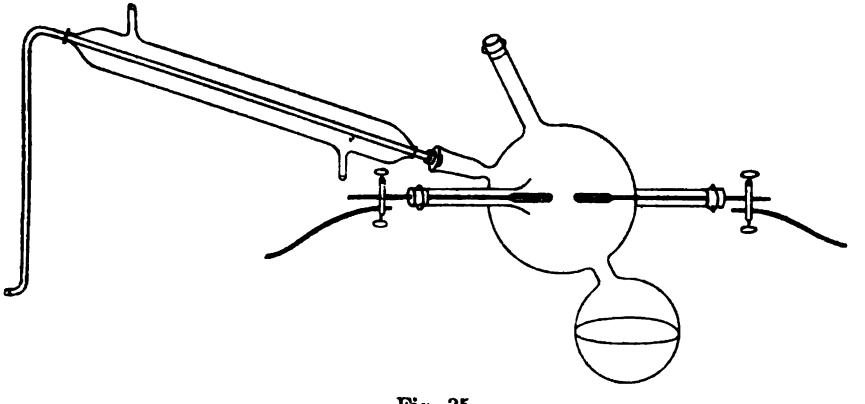


Fig. 35.

Béla von Lengyel, *Über ein neues Kohlenstoffsulfid.* (Fig. 35.) Sorgfältig gereinigter und entwässerter CS_2 wird in vorstehend abgebildetem Apparate zum

Sieden erhitzt. Wenn die Dämpfe die Luft verdrängt haben, wird der Kühler mit W. beschickt und hierauf ein elektrischer Lichtbogen durch einen passenden Strom erzeugt, welcher während der Rk. nicht erlöschen darf. Nach 2—3 Stunden wird die Operation unterbrochen, die entstandene rote Fl. von dem darin suspendierten schwarzen Körper abfiltriert und mit Kupferspänen einige Tage stehen gelassen. Durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom wird nunmehr der überschüssige CS_2 entfernt. Im Rückstande bleibt eine rote Fl., deren Dämpfe zu Thränen reizen, das *Tricarboniumdisulfid*, C_3S_2, D. 1,273 89. Das Tricarboniumdisulfid verwandelt sich beim Erhitzen in eine schwarze, harte polymere Modifikation, ist aber im luftleeren Raume bei 60—70° destillierbar. Auf der Haut erzeugt das Disulfid einen schwarzen Fleck, ohne zu brennen, es ist ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CS_2, unl. in W. u. verbrennt mit leuchtender und rufsender Flamme zu CO_2 und SO_2, in KOH u. NaOH ist es mit schwarzer Farbe l., mit konz. HNO_3 entzündet es sich. Mit Brom entsteht aus dem Tricarboniumdisulfid ein Körper $C_3S_2Br_6$, wl. oder unl. in W., CS_2, Chlf., Bzl., A. u. Ä. Vf. glaubt, das sich das Disulfid von einem der Allylene, $H_2C{:}C{:}CH_2$ oder $HC{:}C.CH_3$, dadurch ableite, dafs deren Wasserstoffatome durch S ersetzt sind.

I. $BrS.\dot{C}.\dot{C}.\dot{C}{:}S$ (Br Br Br; Br Br)

II. $BrS.\dot{C}{:}\dot{C}.\dot{C}.SBr$ (Br Br Br; Br)

III. $Br.\dot{C}.\ddot{C}.\dot{C}.SBr$ (Br Br_2 Br; S)

Für das Bromid sind nach Vf. drei Formeln denkbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2960—68. 8/1. [4/12. 93.] Budapest. II. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Rossel und **L. Frank**, *Zersetzung von Natriumdioxyd durch Aluminium.* Läfst man eine Mischung von Natriumsuperoxyd und Aluminiumpulver einige Zeit an der Luft stehen, so findet unter der Einw. der Luftfeuchtigkeit eine spontane Verbrennung statt. Die Mischung ist als höchst gefährlich mit der gröfsten Vorsicht zu behandeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 55. 22/1. [11/1.].) MEYER.

G. Bricout, *Cerdichromat und Trennung des Cers von Lanthan u. Didym.* ERK hat (**71**. 752) den Einfluſs des elektrischen Stromes auf Cerosalze untersucht und hat gezeigt, dafs man unter gewissen Umständen einen Nd. von Cerisalz oder Cerioxyd am positiven Pole erhalten kann. In der Erwartung, darauf eine Trennung von Lanthan und Didym gründen zu können, hat Vf. diese Versuche aufgenommen, wobei mit Erfolg eine Chromsäurelsg. benutzt wurde. Durch eine schwach saure Lsg., die durch Lsg. des Cerocarbonats in Chromsäure erhalten wurde, liefs Vf. einen Strom von 2,5—3 Volt gehen, wobei am positiven Pole eine Elektrode von grofser Oberfläche benutzt wurde. Nach Schluſs des Stromes setzte sich augenblicklich auf derselben ein krystallinischer Nd., $CeO_2.2CrO_3.2H_2O$, ab, der in W. vollständig unl. ist, von demselben, namentlich in der Siedehitze aber vollständig zers. wird, so dafs zuletzt nur Cerihydrat übrig bleibt. Lanthan u. Didym geben unter diesen Umständen am positiven Pole keinen Nd., so dafs man auf diese Weise Cer von denselben trennen kann. (C. r. **118**. 145—46. [15/1.*].) SACHSSE.

Karl Seubert und **A. Dorrer**, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff.* Da die Rk. zwischen $FeCl_3$ und KJ, über die Vff. in dem ersten Teil ihrer Arbeit (S. 194) berichtet haben, meist in salzsaurer Lsg. vorgenommen wird, so studieren sie weiterhin die Wechselwirkung zwischen $FeCl_3$ und HJ; die Resultate entsprechen vollständig den für KJ erhaltenen. — Einfluſs der wirkenden Massen. Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten HJ u. $FeCl_3$ in $^1/_{10}$-Normallsg. bei gleichbleibendem Volum ergaben, dafs bei Anwendung gleicher Äquivalente die ausgeschiedene Menge J niemals dem theoretischen Werte entsprach,

daſs vielmehr erst bei Anwendung eines Überschusses eines der beiden Körper das Resultat sich demselben nähere. Das Verhältnis $FeCl_3$ + MJ ist mithin für das Zustandekommen der Rk.:

$$FeCl_3 + MJ = FeCl_2 + MCl + J$$

das ungünstigste. — Einfluſs der Zeit. Wie aus den Tabellen und Kurventafeln ersichtlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang am gröſsten, und zwar bei Anwendung von HJ bedeutend gröſser, als bei den Versuchen mit KJ. Nach ca. 18 Stdn. wird für die Rk.: $1FeCl_3 + xKJ$, $1FeCl_3 + xHJ$, $1KJ + xFeCl_3$, $1HJ + xFeCl_3$ der Gleichgewichtszustand erreicht. — Einfluſs der Verdünnung: Das Fortschreiten der Rk. mit der Zeit wird nur wenig beeinfluſst; es wird auch hier nach 16—18 Stdn. ein Endzustand erreicht. Die Abscheidung des freien J nimmt mit steigender Verdünnung ab, wachsende Mengen von KJ haben aber auch in verd. Lsg. fördernden Einfluſs auf die Abscheidung. — Einfluſs der Temperatur. Bei Einw. neutraler KJ- und $FeCl_3$-Lsg. auf einander wirkt Temperaturerhöhung störend, da Abscheidung von Eisenoxychlorid Ferrisalz der Rk. entzieht. Wird diese Abscheidung durch Zusatz von 3 Mol. HCl verhindert, so beschleunigt Erwärmen zwar zuerst den Prozeſs, dann aber nähert sich die Rk. unter Bindung von J einem Gleichgewichtszustande, der mit dem bei niederen Temperaturen übereinstimmt. Überschuſs von KJ oder $FeCl_3$ lassen den fördernden Einfluſs der Erwärmung überhaupt zurücktreten.

Da sich aus diesen Verss. ergab, daſs die Rk. zwischen $FeCl_3$ und KJ, bezw. HJ nur unter bestimmten Bedingungen vollständig im Sinne der zu Grunde liegenden Gleichung verläuft, so folgern Vff., daſs unter gewissen Umständen eine Umkehr der Rk. eintritt, und dadurch dann ein Gleichgewichtszustand verursacht wird. Sie beweisen dies experimentell, indem sie 1 Mol. $FeCl_3$ + 1 Mol. KCl + x Mol. KJ (x = 1, 2, 3, 4, 9) + 1 Atom J (sämtliche ausgedrückt in Milligrammen in 100 ccm Gesamtvolum) zusammenbringen und durch Titration mit Thiosulfat nachweisen, daſs bei längerem Stehen in diesen Lsgg. ein langsames Abnehmen des freien Jodes sich ergiebt, bis ein Gleichgewichtszustand eintritt, der vollständig dem bei der Einwirkung von KJ auf $FeCl_3$ entspricht. Diese Erscheinung ist auf die Bildung eines *Ferrichlorjodids*, $FeCl_2J$, zurückzuführen. Es gelang, diesen Körper in alkoh. Lsg. direkt durch Einw. von Jod auf $FeCl_3$ zu erhalten und nachzuweisen, daſs er sich durch W. unter Abscheidung von J zersetzt. Demgemäſs erscheint die Rk. zwischen $FeCl_3$ und KJ, bezw. HJ abhängig von zwei entgegengesetzten Vorgängen:

I.

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl,$$
$$FeCl_2J = FeCl_2 + J.$$

II.

$$FeCl_2 + J = FeCl_2J,$$
$$FeCl_2J + KCl = FeCl_3 + J.$$

Je nach den Versuchsbedingungen wird eine der beiden Rkk. überwiegen und als äuſserste Grenze entweder 1 Atom J in Freiheit gesetzt werden oder eine Abscheidung von J überhaupt nicht stattfinden. (Z. anorg. Ch. **5**. 411—36. 19/1. 29/9. 93. Tübingen. Univ.-Lab.) ROSENHEIM.

R. Fasbender, *Über die Doppelchloride der Alkalimetalle mit Gold und die Trennung der Alkalien untereinander. Natriumgoldchlorid* ist in W., A. und Ä. l. und kryst. auch aus letzterem als $NaCl.AuCl_3.2H_2O$. Das *Kalisalz* ist in Ä. nicht mehr l. Das aus A. umkrystallisierte, mit Ä. behandelte Salz enthält kein Krystallwasser mehr. Das *Li-Salz*, durch Waschen mit Ä. gereinigt, hatte die Zus. $LiCl.AuCl_3.4H_2O$. Dasselbe ist nicht so beständig, als das Na- und K-Salz. Die oben

erwähnte verschiedene Löslichkeit des K- und Na-Doppelsalzes in Ä. kann zur Trennung dieser beiden Metalle benutzt werden. Aus der Lsg. der getrennten Golddoppelsalze wird dann das Gold durch alkalifreie Oxals. abgeschieden. Ein Überschufs von Gold ist bei der Methode zu vermeiden, und die Doppelsalze müssen durch längeres Trocknen bei 100—110° völlig von S. befreit werden, da sonst das K-Salz sich auch im Ä. mit auflöst. Die Methode kann auch zur Trennung des Lithiums und wahrscheinlich auch des Rubidiums von Natrium und Kalium benutzt werden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 1—4. 19/1. Maastricht.) MUHLERT.

C. T. Heycock u. **F. H. Neville**, *Die Erstarrungspunkte von Tripellegierungen.* Gold und Kadmium, welche nach früheren Versuchen eine Verb. der Formel AuCd bilden, verhalten sich ebenso, wenn sie zusammen in Zinn, Thallium, Wismut oder Blei gelöst werden. Die Einw. von Gold auf Kadmium ist also unabhängig vom Lösungsmittel. Löst man Silber und Kadmium zusammen in Zinn oder Blei, so wird das Maximum von E erreicht, wenn das Verhältnis der beiden Metalle 2Ag : Cd ist, und in den Lsgg. in Thallium findet annähernd dasselbe Verhältnis statt. Wismut dagegen zeigt das Maximum von E, wenn das Verhältnis der beiden, darin gelösten Metalle 4Ag : Cd ist. Aluminium verhält sich in seinen Lsgg. in Zinn und Gold so, als wenn seine Moleküle zweiatomig wären. Das Maximum von E. eines Gemisches von Aluminium und Zinn, dem steigende Mengen Gold zugesetzt werden, ist identisch mit dem E. von reinem Zinn und entspricht der Formel $Al_2Au_{0,9}$. Es scheint also eine beständige unl. Verb. der Formel $AuAl_2$ gebildet zu werden, in welcher Form auf Zusatz von Gold alles Aluminium aus der Lösung in Zinn entfernt wird. Diese Verb. ist anscheinend identisch mit ROBERTS-AUSTENS purpurfarbener Goldaluminiumlegierung. (London Chem. Soc. [21/12.* 93.]; Chem. News **69**. 36. 19/1.) BODL.

François, *Quecksilberjodür auf trockenem Wege dargestellt.* Von Yvon ist Quecksilberjodür durch Sublimation in krystallinischem Zustande erhalten worden. Vf. hat Krystalle davon auf nassem Wege aus der entsprechenden Anilinverb. gewonnen. Erhitzt man eine alkoh. Anilinlsg. mit Merkurojodid und läfst die Lsg. erkalten, so setzt sich das Diphenylmerkurodiammoniumjodid, $(C_6H_5)_2HgH_4N_2J_2$, ab; fügt man der Mutterlauge nun Ä. hinzu, so erhält man Krystalle von Hg_2J_2. Die besten Verhältnisse waren auf 150 g Hg_2J_2 100 g Anilin und 200 g 90%iger A., das Filtrat hiervon wird, nachdem man einige Tage hindurch obige Ammoniumverb. hat absetzen lassen, mit 350 ccm Ä. versetzt. Die Hg_2J_2-Krystalle soll man zuerst mit kaltem, dann mit h. A. und schliefslich mit Ä. waschen. Die Krystalle sublimieren, ohne einen C-haltigen Rückstand zu hinterlassen. Behandelt man sie (u. Mk.) mit einer Lsg. von Kaliumjodid, so l. sie sich schnell, und es scheiden sich darauf unzählige Quecksilberkügelchen ab. Vf. schreibt die Entstehung der Merkurojodidkrystalle der Verunreinigung des angewandten Ä. (65-grädiger) mit Aldehyd zu. Nimmt man statt des Ä. einen aldehydhaltigen (1%) A., so vollzieht sich die Abscheidung der Krystalle gleichfalls. Auch Merkuriammoniumjodid eignet sich zur Darst. der Merkurojodidkrystalle. (J. Pharm. Chim. **29**. [5.] 67—70. 15/1.) PROSKAUER.

Theodore William Richards und **Hubert Grover Shaw**, *Über die Cupriammoniumdoppelsalze.* (Chem. News **69**. 21—22. 27—28. — C. **94**. I. 198.) BODL.

J. M. van Bemmelen, *Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxydes.* Anschliefsend an die Versuche von SPRING und LUCION (**92**. II. 895), die keinen Unterschied zwischen kolloidalem und krystallinischem Kupferoxydhydrat sehen und dem frisch gefällten Hydrate die Zus. $CuO.2H_2O$ zuschreiben, ist Vf. der Ansicht, 1. dafs das frisch gefällte kolloidale Kupferoxyd (das Hydrogel) eine grofse Menge W. absorbiert hält, und zwar nicht chemisch gebunden, sondern als Imbibitions- und Absorptionswasser; 2. dafs es beim Stehen unter W. und beim

Trocknen allmählich modifiziert wird; 3. daſs das kolloidale Hydrat sich in seinem Verhalten von dem krystallinischen unterscheidet. Unterss. über die Entwässerung des Hydrogels, über den Wassergehalt und die Entwässerung des krystallinischen Hydrates und über das Vermögen beider Modifikationen, Salze zu zersetzen, führen zu folgenden Schlüssen: „Das Kupferhydrogel enthält ähnlich wie andere Hydrogele in frischem Zustand viel Imbibitions-, bezw. Absorptionswasser lose gebunden. Es besteht kein bestimmtes Molekularverhältnis, u. liegt mithin kein chemisches Hydrat vor. Es verliert das W. fast ganz zwischen 15° und 50° und noch schneller unter dem Einflusse von Alkali. Jedoch, wenn es schon von Anfang an unter W. bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte der Gasphase ausgesetzt wird, dann erleidet es Modifikationen. Es wird dauerhafter und nähert sich allmählich dem chemischen Hydrate $CuO.H_2O$. Indem es unter fortwährend abnehmender Konzentration der Gasphase W. verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige W. stärker gebunden. Schlieſslich kann es 1 Mol. W. noch bei nahezu 100° festhalten u. bietet dem Einflusse von Alkali- u. Salzlsg. gröſseren Widerstand."

Vf. hält weiterhin diesen Entwässerungsvorgang für einen Hinweis, daſs hier ursprünglich eine „feste Lösung" vorliege, was die Bildung eines wirklichen Hydrates mit 1 Mol. H_2O unter anderen Umständen nicht ausschlieſse. — Das krystallinische Hydrat hat von Anfang an die Zus. $CuO.H_2O$ und ist Salzlsgg., Alkalien und der Erwärmung auf 100° gegenüber durchaus beständig. (Z. anorg. Ch. **5**. 466—83. 19/1. 25/10. 93. Anorg. Univ.-Lab. Leiden.) ROSENHEIM.

H. Bornträger, *Über eine einfache Regeneration der Molybdänsäure bei der Phosphorsäurebestimmung und den Barthel'schen Spiritusbrenner.* MoO_3 ist bekanntlich ll. in NH_3, Ätzalkalien und starker HNO_3, dagegen unl. in verd. HNO_3. Da nun die ammoniakalischen Filtrate von der Fällung des $MgNH_4PO_4$ geringer sind als die sauren Filtrate der Mo-Fällung, so gieſst Vf. beide Filtrate in eine Flasche, die mit $^1/_4$ l Salmiakgeist beschickt ist. MoO_3 scheidet sich dann aus der stets schwach sauer zu haltenden Fl. als weiſse krystallinische Masse aus, die man auf einem Leinwandbeutel sammelt und abpreſst. Der Preſskuchen wird in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt und unter allmählichem Zusatz von NH_3 in festes NH_4-Molybdat umgewandelt. Man läſst 24 Stunden stehen, gieſst die ammoniakalische Mutterlauge ab und hat dann fast reines NH_4-Molybdat. — Zur Überführung von $MgNH_4PO_4$ in $Mg_2P_2O_7$ verbrennt Vf. das feuchte Filter samt Nd. im Pt-Tiegel und bedient sich als Heizquelle des BARTHEL'schen Spiritusbrenners (**92**. II. 436). Der Pt-Tiegel hatte bei 500 Analysen nicht abgenommen, weil bei dem BARTHEL'schen Brenner der schädliche Einfluſs des C- und S-Gehaltes des Leuchtgases fortfällt. (Dtsch. Chem.-Ztg. **9**. 10. Holleschau.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

A. Péré, *Über die Bildung von isomeren Milchsäuren durch die Einwirkung der Mikroben auf Kohlenhydrate*[1]). Typhusbacillen, zwei verschiedene Eingeweidebakterien und ein Rechtsmilchsäure bildender aus fromage de Brie isolierter Pilz wurden in Lsgg. verschiedener Zuckerarten gesät, um zu prüfen, ob auſser der Natur des Pilzes auch die des Zuckers die Drehung der erhaltenen Milchsäure beeinfluſst. Es ergab sich, daſs die angewandten Pilze aus verschiedenen Zuckerarten unter sonst gleichen Bedingungen dieselbe Modifikation der Milchsäure bildeten. Dagegen zeigte sich ein sehr erheblicher Unterschied, je nachdem die Nahrflüssigkeit den Stickstoff in Form

[1]) In der vorliegenden Quelle steht statt Kohlenhydrate „Kohlenwasserstoffe". Ref.

von Proteïn oder von Ammonsalzen enthielt, indem derselbe Mikroorganismus dann verschieden drehende Milchsäuren bildete oder den Zucker ohne Milchsäurebildung verbrauchte. Nur das eine Eingeweidebakterium, *Bacillus coli d*, lieferte entgegengesetzt drehende Milchsäuren bei Anwendung isomerer Zucker unter sonst gleichen Bedingungen. Die vom Vf. benutzten Mikroben spalteten Salze der inaktiven Weinsäure in aktive Komponenten, äpfelsaure Salze dagegen wurden nicht gespalten, sondern in einen neuen intermediären Körper verwandelt. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1893. **7**. 737; Chem.-Ztg. **18**. Rep. 7.) BODLÄNDER.

P. Frankland und **J. Mac Gregor**, *Die Normalbutyl-, Heptyl- und Oktyläther der Glycerinsäure.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1410—19. — C. **94**. I. 66.) ARENDT.

P. Frankland und **J. Mac Gregor**, *Die Äther der Diacetylglycerinsäure und deren Beziehung zu dem Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und chemischer Zusammensetzung.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1419—32. — C. **94**. I. 66.) ARENDT.

Emil Fischer, *Über den Amidoacetaldehyd III.* Es wurde zunächst durch Darstellung des Platindoppelsalzes der von BERLINERBLAU aus Acetaltrimethylammoniumhydroxyd durch Kochen mit Baryt erhaltenen Base festgestellt, daſs dieselbe wie FISCHER's Chloroplatinat der Trimethylammoniumverb. des Aldehyds mit 2 Mol. W. krystallisiert und auch krystallographisch mit ihr identisch ist. Aus der Acetalverb. entsteht also sowohl mit Säuren (FISCHER), als mit Basen (BERLINERBLAU) dasselbe Derivat des Aldehyds. Daſs das Muscarin zu letzterem in keiner engen Beziehung steht, haben die physiologischen Verss. von NOTHNAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 801) erwiesen. Seiner Bildungsweise aus dem *Acetalamin* nach muſs die Base $(CH_3)_3N.CH_2.COH$ als Aldehyd zwischen dem Cholin (Alkohol) und dem Betaïn (Säure) stehen; sie geht denn auch durch Oxydation mit Silberoxyd leicht in Betaïn über und erhält dementsprechend den Namen *Betaïnaldehyd*. Ihre auffallende Beständigkeit beim Kochen mit Basen macht auch für sie eine betaïnartige Struktur: $(CH_3)_3.N{<}\begin{matrix}CH_2.CH.OH\\ |\\ O\end{matrix}$ wahrscheinlich.

Während Benzylamidoaldehyd, $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.COH$, sich mit rauchender H_2SO_4 zum kleinen Teil zu *Isochinolin* kondensiert, wird aus *Benzoylacetalamin* unter denselben Bedingungen *Benzamid* abgespalten. Dieselbe Zerlegung findet, wenn auch in geringerem Maſse, bei der *Hippursäure* statt.

Amidoacetaldehyd polymerisiert sich unter der Einw. von Bromwasserstoff zu einer Base, welche sich von ihm durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien und FEHLING'sche Lsg. unterscheidet. Sie ist ihrem ganzen Verhalten nach dem Piperazin verwandt und vielleicht als Dioxyderivat desselben aufzufassen. Ihr Bromhydrat wird erhalten, wenn man Acetalamin allmählich in 6 Tle. kalter HBr (1,49) einträgt, das Gemisch nach vierstündigem Stehen zum Sirup eindampft und diesen über Schwefelsäure sich selbst überläſst, bis er erstarrt, was im Sommer 6—8 Tage, im Winter ebenso viele Wochen in Anspruch nimmt. Bromhydrat, empirische Formel $C_2H_5.NO.HBr$, farbl. Prismen aus W.; Chlorhydrat, farbl., kleine, kompakte Krystalle; Chloroplatinat, $C_4H_{12}N_2O_2Cl_2.PtCl_4 + H_2O$, gelbrote Prismen oder flache Tafeln aus W., büschelförmig verwachsene Nadeln beim Fällen mit A.; Aurochlorat, lange, gelbe Nadeln aus W. Die freie Base, durch Silberoxyd aus dem Bromhydrat gewonnen, bildet lange, weiſse, sehr hygroskopische Nadeln oder Prismen, schm. nicht ganz scharf bei 83°, reagiert stark alkal., ist in A. ll., in Ä. swl. Alkalien, FEHLING'sche Lsg., HCl und HBr greifen sie nicht an; dagegen wird sie von salpetriger Säure zerstört u. von konz. H_2SO_4 merkwürdigerweise in Amidoaldehyd zurückverwandelt. Die Dibenzoylverb. krystallisiert aus A. in kleinen Nadeln, schm. zwischen 230 und 250°, ist in W., Bzl. und Ä. swl., in A. wl., in Amylalkohol und Eisessig ll. Die

Ähnlichkeit der neuen Base mit dem Piperazin erstreckt sich auch auf ihre physiologische Wirkung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 165—72. 22/1. [6/12. 93.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

Emil Fischer und **Paul Hunsalz**, *Über den Hydrazidoacetaldehyd* (Hydrazinoäthanal). Ebenso, wie man durch Spaltung des Amidoacetals zum Amidoacetaldehyd kommt, gelingt es auch, ausgehend vom *Hydrazidoacetal*, durch Spaltung mit rauchender Salzsäure die noch empfindlichere Hydrazingruppe mit dem Aldehyd zu kombinieren. Zur Darst. des Hydrazidoacetals, $NH_2.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$, wird das aus käuflichem Hydrazinsulfat (4 Mol.) durch Dest. mit Ätzkali gewonnene Destillat mit absol. A. auf 700 ccm verdünnt und mit Chloracetal (1 Mol.) 6 Stdn. im Autoklaven auf 115—120° erhitzt. Die aus der salzsauren Lsg. abgeschiedene Base erleidet beim Trocknen und Fraktionieren geringe Zers. K_{15}. 80—100°. Sie besitzt eigentümlich ätherischen Geruch, reagiert stark alkal., giebt mit HCl-Dämpfen Nebel und wirkt auf FEHLING'sche u. Silberlsg. reduzierend. Die Salze mit Mineralsäuren sind in W. und A. sll. und gegen überschüssige Säure sehr empfindlich. Das Pikrat schm. bei 137—138°, das saure Oxalat bei 136° u. Zers. Mit Benzaldehyd u. Nitrobenzaldehyd entstehen ölige Hydrazone; Brenztraubensäure und Acetessigester, salpetrige Säure und Jodmethyl wirken energisch ein.

Bei der Spaltung des Hydrazidoacetals mit rauchender HCl scheidet sich der *Hydrazidoacetaldehyd*, $NH_2.NH.CH_2.CHO$, sofort als wl. Hydrochlorat ab. Dasselbe stellt, aus der wss. Lsg. mit gasförmigem HCl gefällt, ein fast farbl., in k. W. ll. Pulver dar. Die wss. Lsg. scheidet nach einiger Zeit oder auf Zusatz von Natriumacetat ein anfangs farbloses, später schwach gelbes, amorphes Prod. ab, welches sich in warmer HCl oder H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe unter Zers. l. und der Analyse nach durch Austritt von W. aus dem Aldehyd entsteht. Die Lsg. des Hydrochlorats reduziert FEHLING'sche Lsg. stark. Alle Verss., den freien Hydrazidoaldehyd zu gewinnen, scheiterten an seiner Unbeständigkeit.

Mit Phenylhydrazin wird, wie beim Amidoacetaldehyd, *Glyoxalphenylosazon* erhalten. Von den zahlreichen Derivaten der sehr reaktionsfähigen Base wurden folgende dargestellt: *Dibenzoylhydrazidoacetal*, F. 125°. In W. und Lg. wl., in A. sll., in Ä. ll.; *Benzolsulfohydrazidoacetal*, F. 68°, in A. und Ä. ll., in Lg. wl., in W. swl. *Oxalyldihydrazidoacetal*, F. 134°, ll. in h. A. und W. *Acetalylphenylthiosemicarbazid*. Grofse Tafeln aus sd. A., F. 97—98°; in A. ll., in W. wl. Erhitzt man den Thioharnstoff mit verd. HCl, so entsteht eine neue, stark basische Verb. als rötlich gefärbtes, zähes Öl. Ihr Hydrochlorat hat die Zus. $C_{11}H_{15}N_3SO.HCl$, F. 175°. Den Vorgang illustriert die Gleichung:

$$C_6H_5.NH.CS.N_2H_3.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2 = C_2H_6O + C_{11}H_{15}N_3SO.$$

Aus dem Acetal wird also, ebenso wie bei der Behandlung des Acetalylphenylthioharnstoffs durch konz. H_2SO_4 (WOHL und MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 577), nur eine Äthoxylgruppe abgespalten und dann wahrscheinlich ein Kohlenstoffstickstoffring gebildet, dessen Struktur durch weitere Versuche festzustellen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 178—85. 22/1. Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

R. Jay und **Th. Curtius**, *Über Methylenamidoacetonitril*, $CH_2 : N.CH_2.CN$. Der von JAY beim Zufügen von Formaldehyd zu einer wss. Lsg. von Cyanammonium erhaltene schön krystallisierende Körper ist nach der Untersuchung von CURTIUS als *Methylenamidoacetonitril*, $CH_2 : N.CH_2.CN$, anzusprechen. Er entsteht nach der Gleichung:

$$CN.NH_4 + 2HCHO = CH_2 : N.CH_2.CN + 2H_2O$$

und wird am besten durch allmähliche Zugabe von 2 Mol. Formaldehyd zu einer wss. Lsg. von äquimolekularen Mengen von HCN und NH_4Cl dargestellt. Krystalli-

siert aus W. in zolllangen, glänzenden, farblosen, bei 129,5° schm. Prismen, welche in k. W., A., Ä. und Bzl. swl., in h. W. oder A. zl. sind. In verd. Säuren und Eg. gel., zersetzt der Körper sich schnell. In salzsaurer Lsg. zerfällt er in der Kälte glatt in Formaldehyd und Amidoacetonitrilchlorhydrat:

$$CH_2 : N.CH_2.CN + HCl + H_2O = HCl.NH_2.CH_2.CN + HCHO.$$

Letzteres krystallisiert in glänzenden, hygroskopischen Tafeln und geht durch Erwärmen mit verd. Säuren in Glykokollchlorhydrat und NH_4Cl über. Das freie *Amidoacetonitril*, $NH_2.CH_2.CN$, wurde aus dem Chlorhydrat mittels Silberoxyd als schwach gelblich gefärbtes Öl abgeschieden. Beim Kochen in alkoh. salzsaurer Lsg. zerfällt Methylenamidoacetonitril in salzsauren Glycinester (F. 144°), Chlorammonium und Formaldehyd:

$$CH_2 : N.CH_2.CN + 2H_2O + C_2H_5.OH + HCl = HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl + HCHO.$$

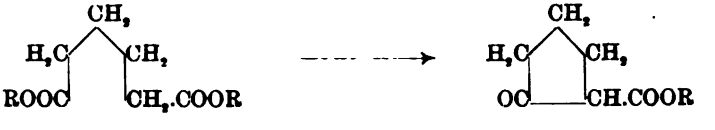
Durch Diazotierung der essigsauren Lsg. des Methylenamidoacetonitrils oder der wss. des Amidoacetonitrilchlorhydrates wurde ein goldgelbes Öl erhalten, welches wahrscheinlich *Diazoacetonitril*, $N_2 : CH.CN$(?), in nicht ganz reinem Zustande ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 59—62. 22/1. [4/1.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

H. Ley, *Jodwismutverbindungen des Hexamethylenamins.* Die Verbb. des Hexamethylenamins mit Jodwismutwasserstoffsäure gleichen den entsprechenden Verbb. der Methylamine und anderer organischer Basen (KRAUT) und werden wie diese dargestellt. Dieselben enthalten je nach den Darstellungsumständen auf 1 Mol. BiJ_3, 3, 2 oder 1 Mol. Hexamethylenaminjodhydrat.

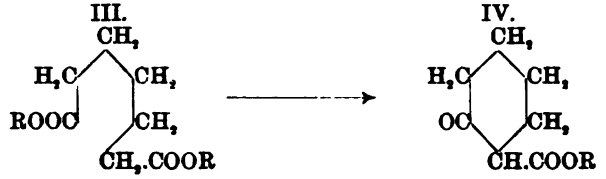
Verbb. 1. $3(C_6H_{12}N_4.H.J)$, BiJ_3 (orangefarbiger Nd., durch k. Weingeist nicht verändert), erhalten durch Eintropfen einer 20%ig. Lsg. des Hexamethylenamins in zur Fällung des Bi ungenügender Menge, in k. 5%ig. Lsg. von Jodwismutkalium oder durch Eintropfen von Jodwismutkaliumlsg. (zur vollständigen Fällung ungenügende Menge) in jodwasserstoffsaures Hexamethylenamin (weingeistige Lsg. mit möglichst wenig W.). Beim Kochen mit A. und HJ löst sich ein Teil der Verb. u. scheidet sich in zinnoberroten, sechsseitigen Blättern wieder aus. Ungelöst bleibt hierbei der Körper: 2. $2(C_6H_{12}N_4, HJ)$, BiJ_3 (zinnoberrote, mikr. Säulen), erster Übergang nach orange, Ton o; 3. $C_6H_{12}N_4$, HJ, BiJ_3 (mikr., sechsseitige, purpurne Blättchen, Ton k; im zerriebenen Zustande: Ton i der Skala entsprechend), erhalten durch Erwärmen des frisch gefällten Körpers (1.) mit überschüssigem Jodwismutkalium.

Die Jodwismutsalze lassen sich mit Vorteil zum Nachweis des Hexamethylenamins benutzen. (LIEBIG's Ann. **278**. 57—60. 15/12. [21/10.] 93. Hannover. KRAUT's Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

W. Dieckmann, *Zur Kenntnis der Ringbildung aus Kohlenstoffketten.* Gleiche Moleküle Adipinsäureäther I. u. Natrium wirken bei 120° auf einander. Dabei entsteht unter Abspaltung von A. *β-Ketopentamethylenmonocarbonsäure*, II. Die lerztere verliert beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 CO_2 und geht in das bereits bekannte Ketopentamethylen über.



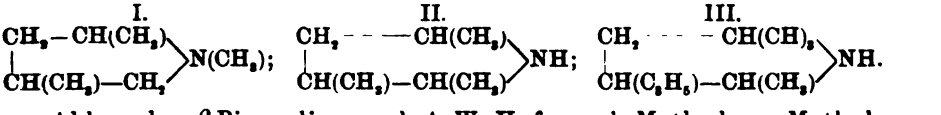
Analog entsteht aus Pimelinsäureäther III. *β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureäther* IV., welcher in Ketohexamethylen übergeführt werden kann.



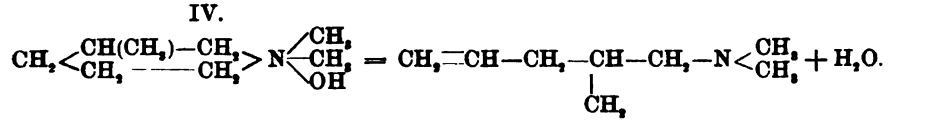
Vf. will diese Rk. auf die anderen Homologen der Bernsteinsäure anwenden u. bittet um Überlassung dieser Versuche. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 102—3. 22/1. 4/1. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) FROMM.

W. Jacobi und **G. Merling**, *Über das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff.* Nach MERLING (**91**. II. 704) addieren die ungesättigten Basen Dimethylpiperidin, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2.N(CH_3)_2$, Butallylmethylcarbinamin, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}NH_2$, und Butallylmethylcarbindimethylamin, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}N(CH_3)_2$, unter Lag. der doppelten Bindung ein Molekül HCl zu Hydrochlorbasen, welche beim Erhitzen in isomere salzsaure Salze, resp. Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen umgewandelt werden.

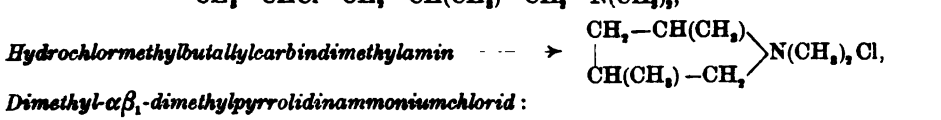
In gleicher Weise lassen sich nach Vffn. die analog konstituierten Basen *Methylbutallylcarbindimethylamin*, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}N(CH_3)_2$ (K. 129 bis 130°; D^{15}. 0,767, farbloses Öl von Piperidingeruch, nicht mischbar mit W.), *Methylbutallylmethylcarbinamin*, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}NH_2$ (K. 133 bis 136°, farbloses Öl, riecht nach Piperidin, nicht mischbar mit W.; D^{15}. 0,793) und *Allylbutallylmethylcarbinamin*, $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2CH{-}CH(CH_3){-}NH_2$ (K. 174 bis 176°), in Pyrrolidinbasen überführen. Diese sind in der Reihenfolge *Methyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidin* (I.), $C_7H_{15}N$ (K. 111—113°, D^{15}. 0,790, farbloses Öl, Geruch nach Piperidin), *$\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidin* (II.), $C_7H_{15}N$ (K. 126—128°, farbloses Öl, riecht nach Piperidin, mit W. mischbar) und *$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin* (III), $C_9H_{17}N$ (K. 174—176°, D^{15}. 0,685, braunes Öl, mit Wasserdämpfen schwer übergehend).



Abbau des β-Pipecolins nach A. W. Hofmann's Methode zu Methylbutallylcarbindimethylamin und Einw. von HCl auf letzteres. β-Pipecolin (LADENBURG **88**. 1180) wird in Dimethyl-β-pipecolinammoniumjodid, $C_8H_{18}NJ$ (F. 196—197°, glänzende Säulen aus h. A.) übergeführt, dieses mittels feuchten Silberoxyds in *Dimethyl-β-pipecolinammoniumoxydhydrat* (IV.), umgewandelt, das sich beim Erhitzen (Ölbad) in W. u. Methylbutallylcarbindimethylamin (s. o.) zersetzt.

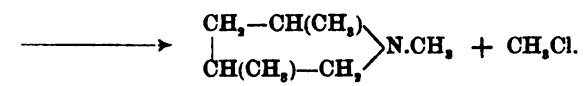


Die Umwandlung in Methyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidin mittels HCl erfolgt auf folgendem Wege:



Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin → $CH_2{-}CH(CH_3)$ / $CH(CH_3){-}CH_2$ $>N(CH_3)_2Cl$,

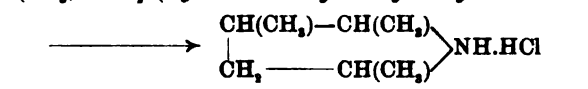
Dimethyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid:



Die Überführbarkeit des β-Pipecolins in Methyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidin ist ein weiterer Beweis für das Zutreffen von MERLING's Vermutung, dafs alle Piperidinbasen mit dem Atomkomplex $\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}>N-$ der Umwandlung in Pyrrolidinbasen fähig sind.

Darstellung von Methylbutallylmethylcarbinamin und Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dieses. Aus Methylallylacetessigester wurde zunächst *Methylallylaceton*, $(CH_2{=}CH{-}CH_2)(CH_3)CH{-}CO{-}CH_3$ (K. 138—140°, D^{15}. 0,845, farblose Fl. von angenehmem Geruch) dargestellt, dieses in das Hydrazon (gelbes Öl) übergeführt und hierauf nach TAFEL's Methode (**91**. II. 704) auf Methylbutallylmethylcarbinamin (s. o.) weiter verarbeitet. Die Bildung des $\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidins (s. o.) erfolgt dann auf folgendem Wege:

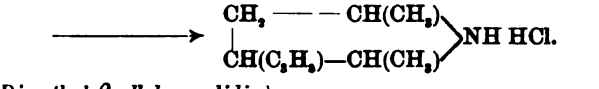
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}NH_2 + HCl = CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}NH_2$ (*Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin*)



(*salzs. $\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidin*).

Darstellung von Allylbutallylmethylcarbinamin und Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dieses. Diallylaceton liefert mit Phenylhydrazin (Erhitzen) ein gelbes, öliges Hydrazon, welches nach der Methode von TAFEL (s. o.) auf Allylbutallylmethylcarbinamin (K. 174—176°; D^{15}. 0,826, farbl. Öl; nicht mischbar mit W.) weiter verarbeitet wird. Die Bildung von *$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin* (s. o.) erfolgt auf dem Wege:

$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2CH{-}CH(CH_3){-}NH_2 + HCl = CH_2{-}CHCl{-}CH_2)(CH_2{=}CH{-}CH_2)CH{-}CH(CH_3){-}NH_2$ (*Hydrochlrallylbutallylmethylcarbinamin*, farbloses Öl)



(*salzs. $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin*).

Sowohl das salzsaure Salz des Allylbutallylmethylcarbinamins als das des $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidins vermögen trotz der zwei doppelten Bindungen nur ein Mol. HCl zu addieren.

Von Derivaten obiger Basen stellten Vff. Platin- und Golddoppelsalze dar.

Verss., eine ungesättigte analoge Base mit aromatischem Radikal, z. B. Benzylbutallylmethylcarbinamin darzustellen, um ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff zu untersuchen, mifslangen. (LIEBIG's Ann. **278**. 1—20. 15/12. [16/10.] 93.) WACHTER.

A. Töhl u. **O. Eberhard**, *Über die Bildung von Dithiënylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid.* Das Produkt der Einw. von Sulfurylchlorid u. Aluminiumchlorid auf Thiophen wird, nachdem die Entwickelung von HCl und SO_2 zu Ende gegangen ist, mit W. geschüttelt, mit alkoh. Ammoniak gewaschen und mit Dampf destilliert. Nach wenig Chlorthiophen gehen langsam Produkte über, welche im Kühlrohr erstarren und durch fraktionierte Dest. im Dampfstrom und Krystallisieren aus Methylalkohol getrennt werden. So gewinnt man *Trichlordithiënyl*, $C_8H_3Cl_3S_2$, F. 103°, Nadeln aus Methylalkohol, Eg., A. und Ä., ll. in Amylalkohol, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Bzl., KW-stoff, Aceton, CS_2, l. in A., Ä., PAe., wl. im Eg. Mit Brom in Eg. geht es in *Trichlortribromdithiënyl*, $C_8Cl_3Br_3S_2$, F. 213—214°, über.

Aufser dem Trichlorderivat entsteht *Dichlordithiënyl*, $C_8H_4Cl_2S_2$, F. 109—110°, Blättchen, welche durch Brom in *Dichlortetrabromdithiënyl*, $C_8Cl_2Br_4S_2$, F. 221—222°, swl. in A. u. Ä. übergeführt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2945—47. 8/1. [1/12. 93.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) FROMM.

A. Töhl und **O. Eberhard**, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen.* Das *Monochlorthiophen* wird in einer Ausbeute von 38 g erhalten, wenn man 50 g Thiophen, 85 g Sulfurylchlorid und 100 g wasserfreien Ä. mit Aluminiumchlorid versetzt und das Produkt der Rk. nach dem Ausschütteln mit W. mit Dampf destilliert. Mit n-Propylbromid und Natrium giebt das Monochlorthiophen ein *Propylthiophen*, K. 155—160°, welches bei der Oxydation *α*-Thiophensäure, F. 126°, liefert; demnach ist das so entstehende Chlorderivat *α-Chlorthiophen*. Schüttelt man Monochlorthiophen mit kons. H_2SO_4, so entwickelt sich reichlich HCl, und das Öl geht in Lsg. Aus der in W. gegossenen schwefelsauren Lsg. treibt Dampf ein in der Vorlage erstarrendes Produkt über, welches aufser chlorreicheren Substanzen *Monochlordithiënyl*, $C_8H_5ClS_2$, enthält, das letztere wird durch Brom in *Monochlorpentabromdithiënyl*, F. 238—240°, lange Nadeln aus Bzl., fast unl. in A., Ä., PAe., übergeführt. Im Rückstand der Dampfdestillation findet sich *Chlorthiophensulfosäure*, $C_4H_2ClS.SO_3H$, deren Bariumsalz mit $2H_2O$ krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2947—49. 8/1. [1/12. 93.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) FROMM.

Bloch, *Trocknung der Stärke.* Vf. teilt mit, dafs zur vollständigen Austrocknung der Stärke und zur Gewinnung wasserfreier Stärke die Temperaturen von 100—110° nicht genügend seien, sondern dafs 155° und selbst 160° dazu erforderlich wären. (C. r. **118**. 146—49. [15/1.*].) SACHSSE.

Hiepe, *Studien über die Isomaltose und die „Amyloine"*. Die Isomaltose verhält sich gegen die verschiedenen Hefearten sehr verschieden. Unvergärbar war sie mit Sacch. apiculat.; Hefe Saaz vergor etwa ein Viertel, Hefe Frohberg etwa zwei Drittel und obergärige Sacch. cerevis. etwa die Hälfte der Isomaltose. Der Vergärung geht wahrscheinlich eine Hydratation voraus, die durch die Hefeenzyme selbst bewirkt wird. Die Enzyme der verschiedenen Rassen scheinen verschieden zu wirken, woraus sich die Umwandlung der Isomaltose in verschiedene Verzuckerungsprodukte erklärt. Bei Ggw. gröfserer Mengen von unvergärbarer Substanz hält es Vf. für unmöglich, Maltose oder Glucose bis auf den letzten Rest zu vergären. Das Isomaltoseosazon schm. bei 150°C. Die Isomaltose hat wahrscheinlich die Zus. $(C_{12}H_{22}O_{11})_{17}.(C_{12}H_{20}O_{10})_3$.

Die Amyloine des Handels sind durch fast alle Hefenarten zum Teil vergärbar. Diastase erhöht das Reduktionsvermögen, vermindert das Drehungsvermögen und bewirkt eine Zunahme der Trockensubstanz. Nach der Einw. der Diastase oder bei gleichzeitiger Einw. von Diastase und Hefe sind sie vollständig vergärbar. Die Phenylhydrazinprobe zeigt bei Anwesenheit die Dextrose, Maltose und Isomaltose an; fraktionierte Fällung ergiebt keine homogenen Gemenge von Dextrin und Isomaltose. Die Amyloine bestehen somit aus einem Gemenge von Dextrose, Maltose, Isomaltose und Dextrin; letzteres wird von Diastase vollständig verzuckert und besitzt ein ausgesprochenes Reduktionsvermögen. Eine Amyloinsorte bestand aus: 2,85% Dextrose, 30,44% Isomaltose, 36,44% Dextrin, 28,16% Maltose, 2,11% anderen Stoffen. (The Country Brewers Gaz. Nr. 431; Wchschr. Brau. **11**. 28—29.) PROSKAUER.

A. Töhl und **O. Eberhard**, *Über die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.* Benzol und Sulfurylchlorid bilden bei 160—170°, in Ggw. von J schon bei 150° Monochlorbenzol. In Ggw. von Aluminiumchlorid entstehen neben wenig Chlorbenzol reichliche Mengen von Benzolsulfochlorid (übergeführt in Benzolsulfamid, F. 149—150°) und wenig Sulfobenzid, F. 125°. — Toluol liefert bei 160° mit Sulfurylchlorid zu einem Drittel Benzylchlorid, zu zwei Dritteln

Monochlortoluol (übergeführt in p-Chlorbenzoësäure, F. 236—237°) und Dichlortoluol (übergeführt in Dichlorbenzoësäure, $C_6H_2(COOH^1.Cl^3.Cl^4)$, F. 200°). Bei Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht p-Toluolsulfochlorid (übergeführt in das Sulfamid, F. 136 bis 137°) und p-Ditolylsulfon, F. 157—158°. — m-Xylol liefert beim Kochen im Sonnenlicht mit Sulfurylchlorid in der Seitenkette chlorierte Produkte. Bei Ausschluſs des Sonnenlichtes entsteht Monochlor-m-xylol, $C_6H_3CH_3^1.CH_3^3Cl$ (übergeführt in Chlortoluylsäure, F. 209—210°). Bei Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht ein Sulfochlorid, welches in das Amid, F. 137°, übergeführt wurde. — Aus p-Xylol und Sulfurylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid entstehen Chlor-p-xylol, p-Xylolsulfochlorid (das Amid schm. bei 147—148°) und *p-Xylolsulfon*, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., unl. in W. — Analog entstehen aus Mesitylen je nach den Bedingungen Monochlormesitylen, K. 200—210°, Trichlormesitylen, F. 203—205°, und Mesitylensulfochlorid (das Amid schm. bei 141°), aus Pseudokumol, Chlorpseudokumol, F. 71°, flüssige Chlorpseudokumole, K. 208—215°, und Pseudokumolsulfochlorid (das Amid $C_6H_2(CH_3^{1,3,4})_3SO_2^6NH_2$, schm. bei 179—180°), aus Durol Dichlordurol, F. 189—190° und Monochlordurol, F. 48°, aus Prehnitol Dichlorprehnitol, F. 195°, aus Pentamethylbenzol Chlorpentamethylbenzol, F. 155°. Monoäthylbenzol liefert p-Chloräthylbenzol, K. 180 bis 182°, p-Äthylbenzolsulfochlorid (das Amid schm. bei 108°) und *Äthylbenzolsulfon*, ll. in Ä., Chlf., wl. in A., F. 102°, Isopropylbenzol liefert p-Chlorisopropylbenzol, das Sulfochlorid (dessen Amid bei 107° schm.) und *Isopropylbenzolsulfon*, F. 109—110°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in PAe. Cymol wird durch Sulfurylchlorid verharzt, und Naphtalin liefert α-Sulfochlorid (das Amid schm. bei 150°) und α-Chlornaphtalin, K. 250—252°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2940—45. 8/1. [1/12. 93.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) FROMM.

A. Töhl, *Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride.* Sulfurylchlorid wirkt verschieden auf jodierte aromatische KW-stoffe, je nachdem es mit oder ohne Verdünnungsmittel oder bei Ggw. von Aluminiumchlorid in Anwendung kommt. Überschüssiges Sulfurylchlorid in äther. oder Benzollsg. führt β-Jodnaphtalin, Jodbenzol, p-Jodtoluol, 1,3,4-Jod-m-xylol und Jodmesitylen in die entsprechenden Jodidchloride über. Beim Arbeiten mit gröſseren Mengen zeigte sich, daſs die Rk. selbst beim Erwärmen am Rückflufskühler nicht eintritt, wohl aber sofort anfängt, wenn sie durch eine geringe Zers. des Sulfurylchlorids durch einen Tropfen Wasser eingeleitet wird. Die Ausbeuten an reinem Jodidchlorid sind auſserordentlich gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2949—50. 8/1. [1/12. 93.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) FROMM.

W. A. Tilden und **M. O. Forster**, *Die Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1388 bis 1395. — C. **94**. I. 143.) ARENDT.

Francesco Nicola, *Derivate des Phenokolls, p-Amidophenetols und Anisidins.* Über die Eigenschaften des Phenokollchlorhydrats und der freien Base hat man bis jetzt nur wenige und nicht ganz sichere Angaben, und Vf. glaubt daher, eine Lücke auszufüllen, indem er seine Unterss., die er, ausgehend von dem reinen Phenokollchlorhydrat des Handels, angestellt hat, mitteilt. Das freie Phenokoll wurde aus dem Chlorhydrat durch Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisieren dargestellt. Es bildet schöne, weiſse Nadeln, l. in A. und sd. W., wl. in k. W., Bzl., Chlf. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 80—90° entweicht. Die wasserfreie Base schm. bei 99,5°, eine Angabe, die mit denen anderer Autoren über den F. nicht ganz im Einklange steht. Phenokoll entwickelt bei geringer Erwärmung über seinen F. Ammoniak, der Rückstand giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rotviolette Färbung. Das *Phenokollchloroplatinat*, $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbliche Prismen ohne Krystallwasser. Das *Chlorhydrat* nimmt dagegen 1 Mol. Krystallwasser auf und l. sich leicht in W., 1 Teil braucht bei gewöhnlicher Temperatur 20 Tle. W.

Cyanacetylphenokoll, $C_6H_4.OC_2H_5.NHCOCH_2NHCOCH_2.CN$, wird durch Einw. von Cyanessigsäure auf Phenokoll erhalten und bildet weiſse Krystalle, die bei 28° schm. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht daraus die *Phenokolloxamsäure*, $C_6H_4.OC_2H_5.NHCOCH_2NHCOCOOH$, während Cyanwasserstoff entweicht. Die Säure krystallisiert aus W. in kleinen, weiſsen Krystallen, l. in A., fast unl. in Ä., F. 202° unter Zers.

Einw. von Cyanessigäther auf p-Amidophenetol und Anisidin. Das p-Amidophenetol wurde durch Verseifung des Phenacetins mit Salzsäure erhalten. Durch Einw. von Cyanessigäther darauf erhält man unter gleichzeitigem Austritt von Äthylalkohol das *Cyanacetyl-p-amidophenetol* nach der Gleichung:

$$C_6H_4.OC_2H_5.NH_2 + CH_2CN.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_6H_4.OC_2H_5.NHCOCH_2CN.$$

Das Prod. bildet weiſse Krystalle, die bei 180—181° schm. Als Nebenprodukt bildet sich bei der Rk. durch teilweise Zers. des Cyanacetylamidophenetols das *Diäthoxyphenylmalonamid*, $(C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO)_2CH_2$. Oxydiert man das Cyanacetylamidophenetol mit Permanganat, so entsteht die *Äthoxyphenyloxamsäure*, $C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.COOH$, wobei die CH_2-Gruppe des Amidophenetols zur Carboxylgruppe oxydiert, und die CN-Gruppe als CNH austritt. Die Oxamsäure krystallisiert in kleinen, weiſsen Krystallen, die unter Zers. bei 180° schm. — Bei Einw. von Cyanessigäther auf Anisidin erhält man das *Cyanacetylanisidin*, $C_6H_4.OCH_3.NHCOCH_2CN$, weiſse, glänzende Krystalle, die bei 136° schm., und als Nebenprod. das *Dimethoxyphenylmalonamid*, $(C_6H_4.OCH_3.NH.CO)_2CH_2$. Bei Oxydation des Cyanacetylanisidins mit Permanganat entsteht die *Methoxyphenyloxamsäure*, $C_6H_4.OCH_3.NH.CO.COOH$. (Annali Chim. Farm. **18**. 353—65. Dez. 1893.) SACHSSE.

Ernst Schwerin, *Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Ketone, sowie auf Phtalsäureester und Bernsteinsäureester*. I. Phtalsäureester und Ketone reagieren unter dem Einfluſs von Natriumalkoholat unter Bildung von Ketoderivaten des α-γ-Diketohydrindens, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO.R$, d. i. von Triketonen. Phtalsäureester u. Aceton bilden eine Natriumverb. $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CHNa.CO.CH_3\\COONa\end{matrix}$; das entsprechende Bariumsalz enthält $1H_2O$. Durch Zersetzen der Natriumverb. mit HCl entsteht *Acetyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden*, F. 110°, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO.CH_3$, ll. in Chlf., Bzl., Ä., heiſsem A., l. in Alkali mit gelber Farbe. Die Darst. eines Trioxims gelang nicht. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Monohydrazon, F. 184—185°. Analog entsteht aus Phtalsäureester und Acetophenon *Benzoyl-α-γ-diketohydrinden*, F. 108°, ll. in Chlf., Bzl., heiſsem A., l. in Ä. und k. W., ll. in NaOH. Mit Natriumalkoholat behandelt, addiert dieser Körper merkwürdigerweise Natriumalkoholat und bildet einen eigelben, krystallinen Körper, der wohl die Gruppe $:C<\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$ enthält. Das Trioxim des Benzoyldiketohydrindens schm. bei 232° bei schnellem Erhitzen, das Triphenylhydrazon bei 163—167°. Aus Phtalsäureester u. Äthylmethylketon entsteht bei der Einw. von Natriumalkoholat eine Natriumverb. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C.Na.CO.C_2H_5$, und aus dieser durch HCl ein Triketon, $C_{12}H_{10}O_3$, F. 103°, ll. in Ä., sd. A., sd. W., l. in Alkalien, Ammoniak u. Alkalicarbonat. Durch die sauren Eigenschaften sowohl, als auch durch seine Entstehung veranlaſst, wählt Vf. aus den möglichen Isomeren für dieses Triketon die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO.C_2H_5$. — II. Bei der Einw. von 1 Mol. Phtalsäureester auf Bernsteinsäureester und 1 Mol. Natriumalkoholat wird neben groſsen Mengen von Succinylobernsteinsäureester ein Körper $C_{16}H_{16}O_6$, F. 63°,

gebildet, welcher FEHLING'sche Lsg. schon bei gelindem Erwärmen reduziert, u. dem wegen seiner Löslichkeit in Alkalien die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH.COOC_2H_5\\CO.CH.COOC_2H_5\end{matrix}$ zugeschrieben wird. Bei der Einw. von 2 Mol. Natriumalkoholat entsteht unter nicht genau ermittelten Bedingungen ein Körper $C_{12}H_8O_6$, F. 120°, welcher trotz der analytischen Übereinstimmung nicht die zu obigem Ester gehörige Dicarbonsäure zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 104—14. 22/1. [6/1.] Breslau. Chem. Institut der Univ.) FROMM.

L. Claisen, *Bemerkung über die Isomerien bei den 1,3-Triketonen und den Oxymethylenverbindungen. Dibenzoylaceton*, $H_2C.CO.CH(CO.C_6H_5)_2$, *Formylphenylessigäther*, *Tribenzoylmethan* kommen in zwei Modifikationen vor, welche Vf. früher trotz ihrer erheblichen chemischen Differenzen für stereoisomer gehalten hat. Nachdem sich nunmehr gezeigt hat, daſs die neutralen Formen des Dibenzoylacetons und des Tribenzoylmethans durch alkoh. Natriumäthylat bei 0° langsam gelöst und dabei in die aciden Formen übergeführt werden, glaubt Vf., daſs diese isomeren Formen strukturverschieden im Sinne folgender Formeln sind:

$$C_6H_5.CO.CH.(CO.C_6H_5)_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5.COH : C.(CO.C_6H_5)_2.$$

Die acide Form des Tribenzoylmethans ist wenig beständig; beim Acetyldibenzoylmethan sind beide Formen gleich beständig; Diacetylbnezoylmethan und Triacetylmethan wurden bisher nur in den aciden Formen erhalten. Die Neigung zur Bildung acider Formen nimmt in der Reihe HCB_3; $HC.B_2A$; $HC.BA_2$; HCA_3 (B = Benzoyl, A = Acetyl) mit der Zahl der negativeren Acetylgruppen zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 114—18. 22/1. [11/1.] Aachen. Org. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

F. Ulffers u. **A. von Janson**, *Diacetylderivate einiger Amine der aromatischen Reihe.* Tribromanilin wird durch siedendes Essigsäureanhydrid leicht diacetyliert, Anilin unter den gleichen Bedingungen nicht. Um den Einfluſs der Substituenten auf den Verlauf der Acetylierung kennen zu lernen, untersuchen Vff. eine Reihe von Brom- und Nitroanilinen. Diese Basen nehmen durch Einw. von Essigsäureanhydrid zunächst eine, bei energischerer Einw. eine zweite Acetylgruppe auf. Art, Zahl und Stellung der Substituenten beeinflussen den Verlauf der Rk. erheblich. Der Verlauf der *Monoacetylierung* erhellt aus Tabelle I, aus welcher ersichtlich ist, daſs die Reaktionsfähigkeit abnimmt mit der Zahl der sauren Substituenten, daſs die o-Derivate weniger reaktionsfähig sind als die p-Derivate, und daſs endlich die Nitroaniline schlechter reagieren als die Bromaniline. Tabelle II zeigt den Verlauf der *Diacetylierung*, bei welcher im Gegensatz zur Monoacetylierung die o-Derivate leichter reagieren als die p-Derivate. Auch hier sind die Bromderivate reaktionsfähiger als die Nitroderivate. Im ganzen scheinen die sauren Substituenten durchweg hemmend auf die Rk. zu wirken, die Anwesenheit von o-Substituenten jedoch daneben ein der Diacetylierung günstiges Moment zu enthalten. *Diacetyl-p-bromanilin*, F. 74—74,5°, Nadeln oder Prismen aus Lg., ll. in Bzl., wl. in W., entsteht bei achtstündiger Einw. bei 205—210°. *Diacetyl-m-brom-p-toluidin*, F. 75—75,5°, Prismen aus Lg., ll. in Bzl. und Chlf., entsteht bei zweistünd. Einw. bei 150—160°. *Diacetyl-op-dibromanilin*, F. 54—55°, zu Drusen vereinigte Tafeln aus k. Lg., entsteht bei sechsstünd. Einw. bei 200°. *Acetyl-mm-dibrom-p-toluidin*, F. 199—200°, wl. in A., Bzl., swl. in Lg., entsteht bei vierstünd. Erwärmen im Wasserbade. *Diacetyl-mm-dibrom-p-toluidin*, F. 101—101,5°, ll. in A., all. in Bzl. und Aceton, wl. in Lg., swl. in W., entsteht bei zweistünd. Erhitzen auf 150—160° und spaltet mit sd. verd. wss. KOH eine Acetylgruppe ab. *Diacetyl-oop-Tribromanilin*, F. 127—128°, Fächerbüschel aus A., entsteht bei dreistündiger Einw. bei 180°. *Diacetyl-m-nitro-m-brom-p-toluidin*, F. 79°, all. in Bzl. u. Chlf., l. in Lg., entsteht bei sechsstünd. Erhitzen auf 180°. Die Nitro-

Tabelle I.

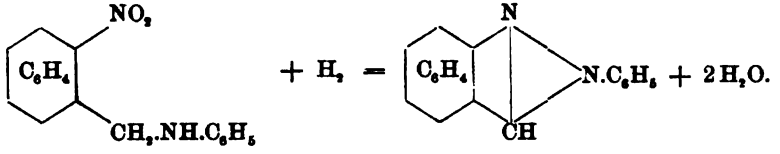
Tabelle II.

derivate wurden alle durch zehnstündiges Erhitzen auf 200° dargestellt. *Diacetyl-p-nitranilin*, F. 128,5—129°, Ausbeute 15—20% der theoretischen. *Diacetyl-m-nitro-p-toluidin*, F. 78°, citronengelbe Prismen, Ausbeute 30—35%. *Diacetyl-o-p-dinitro-anilin*, F. 112—113°, Ausbeute 20%. *Diacetyl-mm-dinitro-p-toluidin*, F. 129,5°, Ausbeute 70—80%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 93—101. 22/1. [29/12. 93.] Lab. Alt-Schlofs Gerdauen Ostpreufsen u. Berlin. Organ. Lab. K. Techn. Hochsch.) FROMM.

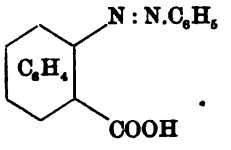
A. G. Green, *Die Oxydation von p-Toluidin.* (J. Chem. Soc. London. **63**. 1395 bis 1410. — C. **94**. I. 76.) ABENDT.

C. Loring Jackson und **Sidney Calvert**, *Über Bromderivate des m-Phenylendiamins.* m-Phenylendiaminchlorhydrat in wss. Lsg. oder die freie Base mit W. gemischt geben mit Brom *Tribromphenylendiamin*, F. 157°, dessen Diacetamid oberhalb 330° schm. m-Phenylendiacetamin mit Brom behandelt, giebt ein Dibromid, F. 260°, das entsprechende *Dibromphenylendiamin* schm. bei 136° (vergl. auch W. VAUBEL **93**. II. 430). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 20. 22/1. [30/11. 93.] Cambridge. Haward University.) FROMM.

C. Paal und **C. Lücker**, *Über einige Derivate des 2(n)-Phenylindazols.* Durch Reduktion des o-Nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure entsteht das *2(n)-Phenylindazol:*



Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kaliumpermanganat, oder mit verd. h. HNO_3 wird das Phenylindazol in *Azobenzol-o-carbonsäure*:



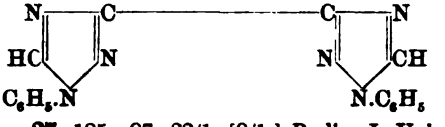
übergeführt. Kalte rauch. HNO_3 verwandelt das Phenylindazol in zwei Mononitroverbb.: *α-Nitrophenylindazol*, F. 184°, wird durch Reduktion in eine zersetzliche Amidoverb., durch Oxydation in Nitroazobenzol-o-carbonsäure, rote Nadeln, F. 135°, verwandelt. *β-Nitrophenylindazol*, F. 174°, ist leichter in A. l. als die *α*-Verb. Brom verwandelt das Phenylindazol in zwei Bromderivate, Tribromphenylindazol, F. 204°, wl. in h. A., l. in Eg., sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel u. *Monobromphenylindazol*, F. 147°, ll. in A. u. Eg. Rauch. H_2SO_4 verwandelt bei 120—130° das Phenylindazol in zwei Sulfoss., *Phenylindazol-α-sulfosäure*, ll. in h. W., fast unl. in A., zers. sich gegen 300°, ihr Natriumsalz bildet weiße Nadeln aus W. und verd. A., ihr Bariumsalz langgestreckte Blättchen aus W., ihr Bleisalz perlmutterglänzende Blättchen, wl. in h. W., unl. in A., *Phenylindazol-β-sulfosäure*, Krystallkörnchen aus W., schwärzt sich gegen 320°; ihr Bariumsalz bildet swl. Krystallkörnchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 47—52. 22/1. [4/1.] Erlangen. Chem. Institut d. Univ.) FROMM.

Th. Curtius und **K. Heidenreich**, *Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren.* (Vorl. Mitteilung.) 1. Aus gleichen Molekülen Harnstoff und Hydrazinhydrat entsteht beim Erhitzen im Rohr auf 100° neben etwas Hydrazidicarbonamid das freie *Semicarbazid* (Carbaminsäurehydrazid), $NH_2.CO.NH.NH_2$, dessen Benzaldehydverb. bereits von THIELE erhalten wurde. Farbl. in W. u. A. ll. Prismen, F. 96°. Reduziert FEHLING's Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte. Das Nitrat krystallisiert in glänzenden, in W. sll. Tafeln, schm. unter Zers. bei 125° und geht durch Diazotierung in das sehr beständige *Diazosemicarbazidnitrat*, glänzende, farblose Tafeln, F. 75—76°, über, welches vermutlich die dem Diazoguanidinnitrat analoge Konstitution, $NH_2.CO.NH.N : N.NO_2$, besitzt. Es entwickelt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Stickstoffwasserstoff und bildet keine Azofarbstoffe. 2. Aus zwei Mol. Harnstoff und einem Mol. Hydrazinhydrat entsteht beim Erhitzen auf 130—150° oder auch beim direkten Erhitzen von Semicarbazid dessen Biuret, das durch THIELE's Unters. bereits bekannte *Hydrazidicarbonamid*, $H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$. 3. Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureester bei 100° entsteht *Carbohydrazid* (Carbazid), $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$, krystallisiert aus A. in farblosen

Krystallen, F. 152—153°; vereinigt sich mit zwei Mol. Benzaldehyd zu dem farblosen *Benzalcarbohydrazid*, F. 198°.

Das Ammoniumsalz der *Dithiocarbazinsäure*, $HS.CS.NH.NH_2$, bildet sich aus CS_2 und Hydrazinhydrat in der Kälte. Weiße, in W. zl. Prismen, welche sich bei 124° zersetzen. Die leicht zersetzliche, wss. Lsg. des Salzes giebt mit allen Schwermetallsalzen unl. Ndd., Blei- und Silbersalz wurden als gelbe Pulver erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 55—58. 22/1. [4/1.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

Emil Fischer und **Franz Müller**, *Über die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin.* Die krystallisierte Base, welche bei der Einw. von starker Blausäure auf Phenylhydrazin entsteht, ist, wie ihre erneute Unters. gezeigt hat, nicht als Additionsprodukt von der Formel $C_7H_9N_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1933) aufzufassen, sondern ist identisch mit dem von SENF dargestellten *Cyanphenylhydrazin*, $(C_7H_5N_3)_2$. — $2C_6H_5N_2 + 2HCN = C_{14}H_{10}N_6 + 2H$. Der Wasserstoff tritt dabei nicht als solcher auf, sondern wird vom Phenylhydrazin aufgenommen, welches somit hier in ähnlicher Weise oxydierend wirken würde, wie bei der Bildung der Osazone aus den Zuckerarten. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und seinen Homologen wurden dieselben *Ditriazolverbindungen* erhalten, welche BLADIN neuerdings aus dem Cyanphenylhydrazin dargestellt hat, nämlich die Methyl-, Äthyl- u. Propylverb. des Bisphenyltriazols. Neu ist das aus Cyanphenylhydrazin und Ameisensäure gewonnene *Bisphenyltriazol*, $C_{14}H_{11}N_6$, F. 277—278° (korr.), in h. Eg. zl., in A. wl., in W. unl. Seine Konstitution wäre nach den neueren Unterss. über die Triazole, wie folgt, zu formulieren:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 185—87. 22/1. [8/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

A. Bistrzycki und **F. Ulffers**, *Über Diacetanilid.* PERCY KAY hat gezeigt, daß man das diacetylierte Anilin unter geeigneten Bedingungen sowohl aus Phenylsenföl und Essigsäureanhydrid als auch aus Monoacetanilid u. Acetylchlorid erhalten kann (S. 148. 149). Vff. haben nun zunächst festgestellt, daß das vermeintliche Diacetanilid, welches nach GUMPERT aus Anilin und Eg. bei 130° entstehen soll, reines Monoacetanilid ist; das Gleiche war für das von A. W. HOFMANN aus Phenylsenföl und Essigsäure gewonnene Produkt schon von KRAFFT und KARSTEN nachgewiesen worden. Reines Diacetanilid erhält man dagegen bis zu 90% der theoretischen Ausbeute, wenn man Acetanilid (2 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (4 Mol.) im Rohr 8—10 Stunden auf 200—205° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wird bei 180° die Essigsäure und das Anhydrid abdestilliert, der Rückstand in dem vier- bis fünffachen Volum Benzol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrende Masse wird mit kaltem Lg. wenig gewaschen, abgepreßt u. dann mit viel Lg. bei 30—35° digeriert, wobei fast alles Monoacetanilid ungelöst bleibt. Die Lsg. scheidet beim Erkalten den Rest des letzteren ab. Aus dem Filtrat wird das Lg. abdestilliert und der Rückstand aus 30—35° warmem Lg. umkrystallisiert. Farblose, große Tafeln. Beim Kochen einer $^1/_{100}$ Normallsg. von Diacetanilid wurden etwa 53% der Verb. in Monoacetanilid und Essigsäure gespalten.

Die physiologische Wirkung des Diacetanilids ist qualitativ und quantitativ mit der des Monoacetanilids identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 91—93. 22/1. [29/12. 93.] Berlin. Techn. Hochsch. Organ. Lab.) MEYER.

S. C. Hooker, *Die Konstitution des Lapachols u. seiner Derivate. II. Die Axine der Lapacholgruppe.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1376—88. — C. **94**. I. 149.) ARENDT.

Johannes Thiele und **Otto Stange**, *Über Semicarbazid.* (Vorl. Mitt.) Das aus dem Amidoguanidin durch Ammonikabspaltung darstellbare *Semicarbazid*, $H_2N.CO.NH.NH_2$, wird am vorteilhaftesten folgendermafsen dargestellt. 13 g Hydrazinsulfat, in 100 ccm W. gelöst, werden mit 5,5 g Soda neutralisiert und nach dem Erkalten mit 8,8 g Kaliumcyanat versetzt. Über Nacht scheidet sich eine geringe Menge *Hydrazodicarbonamid*, $H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$, ab, die sich durch Ansäuern etwas vermehrt. Schüttelt man das saure Filtrat mit Benzaldehyd, so erhält man einen Nd. von *Benzalsemicarbazid*, $C_6H_5.CH : N.NH.CO.NH_2$, nimmt man statt des Aldehyds Aceton, so resultiert *Acetonsemicarbazid*, F. 186—187°, l. in W., wl. in A., ll. in Aceton. Durch vorsichtige Zers. des Benzalsemicarbazids mit rauchender HCl, Verdünnen mit W. und Entfernen des abgespaltenen Benzaldehyds durch Ausschütteln mit Bzl. erhält man eine salzsaure Semicarbazidlösung, aus welcher beim Erkalten *salzsaures Semicarbazid*, F. 173°, auskrystallisiert. Das letztere ist ll. in W., wl. in konz. HCl, unl. in absol. A. und Ä., seine alkal. Lsg. reduziert stark. Aus Acetonsemicarbazid und HNO_2 wird das salpetersäure Semicarbazid, F. 123°, sll. in W., wl. in absol. A. erhalten. Durch Fällen des Chlorhydrats mit Natriumpikrat entsteht pikrinsaures Semicarbazid, F. ca. 166°. Natriumnitrit wandelt das Chlorhydrat in die Verb. $\overset{N}{\overset{\|}{N}}>N.CO.NH_2$ um, welche auch aus Hydrazodicarbonamid durch salpetrige Säure entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 31—34. 22/1. [30/12. 93.] München. Chem. Lab. der Akad. d. Wissensch.) FROMM.

A. T. Mason und **G. R. Winder**, *Einwirkung von Benzylamin auf Phenacylbromid.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1355—76. — C. **94**. I. 78.) ARENDT.

A. Michaelis und **G. Schulze**, *Über die n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine.* (Vorl. Mitt.) Trockenes salzsaures Anilin und Phosphoroxychlorid reagieren beim Erhitzen im Sandbade nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + POCl_3 = C_6H_5NH.POCl_2 + 3HCl.$$

Analog reagiert salzsaures p-Toluidin. Es entstehen bei dieser Rk. *Anilin-n-oxychlorphosphin*, F. 84°, und *p-Toluidin-n-oxychlorphosphin*, F. 104°, welche durch W. langsam zers. werden. Der Name n-Oxychlorphosphine wird zur Bezeichnung der am Stickstoff substituierten Phosphine zum Unterschied von den Oxychlorphosphinen der KW-stoffe wie $C_6H_5.POCl_2$ oder $C_6H_4<\overset{NH_2}{POCl_2}$ vorgeschlagen. Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf freie Amine entsteht neben dem normalen Amid der Orthophosphorsäure, z. B. $(C_6H_5.NH)_3PO$, auch das Chlorid $(C_6H_5.NH)_2POCl$, aber nicht das oben beschriebene Dichlorid. — Auch Phosphortrichlorid wirkt auf salzsaures Anilin unter Bildung einer Verb. $C_6H_5.N : PCl$, welche dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2937—40. 8/1. [November 1893.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) FROMM.

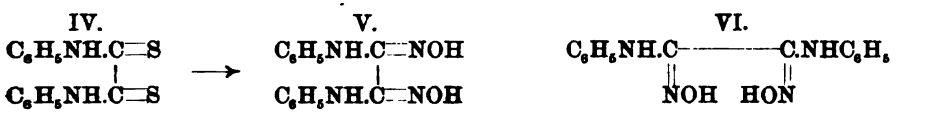
A. F. Holleman, *Synthese des Dioxims des Oxanilids.* Vf. zeigte (**93**. II. 365), dafs bei der Einw. von Anilin auf das sogen. Dibromnitroacetonitril (Dibromglyoximperoxyd) Oxaniliddioxim (I.) entsteht, welches ein Substitutionsprod. des von E. FISCHER (**89**. II. 686) aus Cyangas u. Hydroxylamin gewonnenen Oxalamidoxims (II.) ist.

I.	II.	III.
$C_6H_5NH.C{=}NOH$	$H_2N.C{=}NOH$	$C_6H_5NH.C{=}NOH$
$\quad\quad\vert$	$\quad\quad\vert$	$\quad\quad\vert$
$C_6H_5.NHC{=}NOH$	$H_2N.C{=}NOH$	$H_2N.C{=}NOH.$

TIEMANN (**89**. II. 687) erhielt gleichzeitig mit E. FISCHER denselben Körper (II.) und nannte ihn Oxalendiamidoxim. Als Nebenprod. erhielt TIEMANN bei der Einw.

von Hydroxylamin auf Verbb., welche durch Sättigung einer aromatischen primären Base mit Cyangas entstehen, Oxalenanilidoximamidoxim (III.).

Wie nach Ephraim (**89**. II. 687) Dithiooxamid mit Hydroxylamin Oxalendiamidoxim giebt, so erhielt auch Vf. durch Einw. von Hydroxylamin auf Dithiooxanilid (IV.) das Oxalendianilidoxim (V.).



Eine direkte Substitution der Sauerstoffatome des Oxanilids durch Oxamidogruppen gelang nicht.

Das aus Dibromglyoximperoxyd und das aus Dithiooxanilid gewonnene *Oxalendianilidoxim*, $C_{14}H_{14}N_4O_2$ (F. 215, resp. 210° unter Zers.; erweicht vor dem Schm.; dünne, quadratische, farblose, auch gelbliche Blättchen, sll. in A., Essigsäure; wl. in Ä.), erwiesen sich als identisch und stellen von den drei möglichen, stereoisomeren anti-, syn- und amphi-Formen die beständigste syn-Form (VI.) dar.

Das von Wallach entdeckte *Dithiooxanilid*, $C_{14}H_{12}N_2S_2$ (F. 133°, lebhaft rote, glänzende Nadeln aus A.) wird durch Erhitzen (110°) von Oxanilid (4,8 g) mit PCl_5 (8,5 g), Abdestillieren des $POCl_3$ im Vakuum und Einleiten von trockenem H_2S in die Benzinlsg. des Chlorprod. je nach der Länge des Einleitens in verschiedener Ausbeute (Maximum 50% des Oxanilids) erhalten.

Zur Einw. auf das Dithiooxanilid (5 g) benutzt man freies Hydroxylamin (alkoh. Lsg.), welches durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Natriumäthylat zu einer alkohol. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat (5 g; doppelte theoretische Menge) erhalten wird. Ein Überschuſs von Alkali ist zu vermeiden.

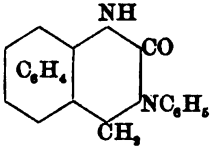
Das Erwärmen (Wasserbad) der Reaktionsmasse geschieht bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung u. der S-Ausscheidung. Der A. wird dann abdestilliert, der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen, die beim Verdünnen und Erkalten erfolgte Ausscheidung einer harzigen Masse abfiltriert und aus der klaren Lsg. das Oxalendianilidoxim mittels konz. Ammoniak gefällt. Rein wird der Körper durch Zusatz von W. zur Lsg. in starker Essigsäure bis zur Trübung gewonnen.

Das *Acetylderivat* des letzteren krystallisiert je nach dem Ursprung teils hauptsächlich in feinen, farblosen Nadeln (Bündel, auch Sterne, Rosetten), teils vorwaltend in Prismen und Platten (Rosetten). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 290—97. [September 1893.] Groningen.) Wachter.

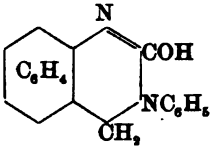
W. A. Bone, *Die Bildung von Indoxazenderivaten*. (J. Chem. Soc. London **63**. 1346—55. — C. **94**. I. 79.) Arendt.

C. Paal und **J. Weil**, *Über Isomerie in der Chinazolinreihe*. Der durch Reduktion des o-Nitrobenzylharnstoffes, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.NH.C_6H_5}>CO.NH.C_6H_5$, entstehende Körper ist nicht, wie Paal und Bodewig (**91**. I. 978) annahmen, ein Ketotetrahydrochinazolin, sondern der *o-Amidobenzyldiphenylharnstoff*, $C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2.N.C_6H_5}>CO.NH.C_6H_5$. Dieser Harnstoff entsteht sowohl bei der Reduktion mit Zinn und HCl, als auch durch Zinkstaub und Eisessig und schmilzt, durch alkoh. KOH gereinigt, bei 177°. Das Auftreten von Anilin bei der Reduktion mit Zinn und HCl erklärt sich durch die Zers., welche der gebildete Amidoharnstoff durch HCl erfährt, und kann bei Einhaltung gewisser Bedingungen vermieden werden. Daſs in der That der Amidoharnstoff und kein Chinazolin vorliegt, ist durch die analytischen Daten nicht, wohl aber durch die Molekulargewichtsbestimmungen zu entscheiden, geht auch daraus hervor,

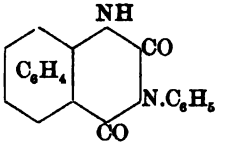
daſs diese Base bei der Oxydation — ungleich den Ketochinazolinen — eine tiefgreifende Zers. erleidet, daſs ferner bei der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff abgespalten wird unter Bildung eines neuen Körpers, wahrscheinlich o-Oxybenzyldiphenylharnstoff, und daſs endlich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid neben Acetanilid o-Acetamidobenzylacetanilid, F. 123—124°, gewonnen wird. Das Chlorhydrat des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffes schm. bei 143—144°. Sowohl der o-Amidobenzyldiphenylharnstoff als auch der unten beschriebene isomere o-Anilidobenzylphenylharnstoff gehen beim Schmelzen in das von BUSCH auf anderem Wege erhaltene (vergl. **92**. II. 720) *Phenylketotetrahydrochinazolin*, F. 186—188°, unter Anilinabspaltung über. Eine Substanz von gleicher Konstitution:



oder



aber von verschiedenen Eigenschaften, F. 145—146°, ist von SÖDERBAUM und WIDMAN aus dem o-Oxytolylphenylharnstoff durch innere Kondensation erhalten worden. Beide auf den verschiedensten Wegen hergestellten Phenylketotetrahydrochinazoline gehen durch Oxydation in das gleiche *Phenyldiketotetrahydrochinazolin*:



F. 272°, über.

Die Isomerie der beiden Tetrahydroketochinazoline ist noch nicht aufgeklärt.

Phenylcyanat vereinigt sich mit o-Amidobenzylanilin zu *o-Anilidobenzylphenylharnstoff*:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.NH.C_6H_5\\ CH_2.NH.C_6H_5\end{matrix},$$

F. 102°, welcher mit dem oben beschriebenen Amidoharnstoffe isomer ist und wie jenes beim Erhitzen unter Anilinabspaltung in das Ketochinazolin von BUSCH, F. 186 bis 188° übergeht. — Analog den eben beschriebenen Verb. entsteht mit Hilfe von p-Toluidin *o-Nitrobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, F. 119°, *o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, F. 129°, dessen Acetylverb. bei 185° schm., und *p-Tolylketotetrahydrochinazolin*. F. 218—220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 34—47. 22/1. [4/1.] Erlangen. Chem. Institut d. Univ.) FROMM.

S. B. Schryver, *Untersuchungen über die Oxydationsprodukte des Terpentins.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1327—46. — C. **93**. II. 755.) ARENDT.

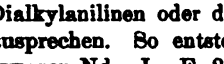
M. Böniger, *Über 1,2-Amidonaphtol-4-monosulfosäure und Derivate derselben* (vgl. M. SCHMIDT **92**. I. 296). 1,2-Nitrosonaphtol mit Natriumdisulfitlsg. und Salzsäure bei niederer Temperatur behandelt, liefert eine Sulfosäure, welcher nach vorliegender Arbeit die Formel einer *1,2-Amidonaphtol-4-monosulfosäure* zukommt. Beim Umkrystallisieren der Säure aus kochender Disulfitlsg. erhält man ihr saures Natronsalz in langen Nadeln, die sich am Licht rötlich färben. Durch Oxydationsmittel (HNO_3, HNO_2, Chlor, Brom, Mangan- oder Bleisuperoxyd) wird die Säure in *1,2-Naphtochinon-4-monosulfosäure* übergeführt, deren Kaliumsalz zwischen 170—175° verpufft und sich mit Anilin in der Kälte nach der Gleichung:

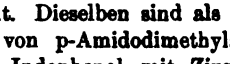
$$C_{10}H_5\begin{matrix}O\\ O\\ SO_3K\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = KHSO_3 + C_{10}H_5\begin{matrix}O\\ OH\\ NC_6H_5\end{matrix}\quad\begin{matrix}1\\ 2\\ 4\end{matrix}$$

umsetzt unter Bildung von *Anilidonaphtochinon*, F. über 240°. Mit A. und etwas konz. H_2SO_4 eine Stunde gekocht, verwandelt sich das Anilidonaphtochinon in *β*-

Oxy-α-naphtochinon, F. 190°, wodurch die Stellung 1,2,4 für alle bisher beschriebenen Derivate festgestellt ist. Analog dem Anilin reagieren o- u. p-Toluidin, Xylidine, Naphtylamine, auch Amidoazokörper, aromatische Phenylendiamine; von erhöhtem Interesse sind die Verbb., welche man aus 1,2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali und p-Dialkylanilinen oder deren Sulfosäuren erhält. Dieselben sind als *β-Oxindophenole* anzusprechen. So entsteht bei Verwendung von p-Amidodimethylanilin ein blauschwarzer Nd., I., F. 232°, welcher sich wie Indophenol mit Zinnacetat zu einem Indophenolweiſs, II., reduzieren läſst:

I.





$$C_{10}H_5\begin{cases}\diagup O & (1)\\ -OH & (2)\\ \diagdown N.C_6H_4N(CH_3)_2 & (4)\end{cases}$$

II.

$$C_{10}H_5\begin{cases}\diagup OH & (1)\\ -OH & (2)\\ \diagdown NH.C_6H_4N(CH_3)_2 & (4)\end{cases}$$

Dieses Jodphenolweiſs ist ll. in Essigsäure und kann durch Drucken, Dämpfen und nachfolgende Dichromatpassage als violettschwarzer Farbstoff auf Wolle und Baumwolle fixiert werden; der Farbstoff ist aber nicht alkalifest. 1,2-naphtochinonsulfosaures Kali mit Eg. und Anilin, oder mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin auf 120° erhitzt, liefert *Anilidonaphtochinonanil*, F. 180°, $C_{10}H_5\begin{cases}\diagup O\\ -NH.C_6H_5\\ \diagdown NC_6H_5\end{cases}$, und kann zufolge dieser Umsetzung leicht in Rosinduline übergeführt werden. Schweflige Säure führt das naphtochinonsulfosaure Kalium in *1,2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure* über, welche schon früher aus β-Naphtochinon und Disulfit von den Farbenfabriken, vorm. FRIEDRICH BAYER & Co., erhalten wurde. — Die Sulfosäure, welche SCHMIDT aus 2,1-Nitrosonaphtol und Disulfit erhalten, läſst sich in die 1,2-Naphtochinon-4-monosulfosäure überführen und ist demnach *2,1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 23—30. 22/1. [1/12. 93.] Basel. Chem. Fabrik von SANDOZ & Co.) FROMM.

H. Dubke, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf s-Trimethylpyridin.* Die Kondensation von s-Trimethylpyridin mit Benzaldehyd (3 Mol.) unter Zusatz von etwas Chlorzink durch sechsstündiges Erhitzen im Rohr auf 140° liefert *α'-γ-Dimethyl-α-stilbazol*, $C_5H_3N.(CH_3)_2CH:CH.C_6H_5$ (K_9. 188—189°), und ein aldolartiges Produkt, das *α'-γ-Dimethylpyridylmethylinphenylalkin*, $C_5H_3N.(CH_3)_2.CH_2.CH(OH)C_6H_5$, welches unter partieller Zusetzung zwischen 50 und 148° bei 10 mm übergeht. Die Basen werden vermittels ihrer Quecksilberdoppelsalze aus dem Rohprodukt isoliert und von einander getrennt. Sie sind sirupös und auf keine Weise fest und trocken zu erhalten; durch Beschreibung einer Reihe von Salzen werden sie näher charakterisiert. Bei der Einw. von Brom in CS_2 auf das Stilbazol wurde in Übereinstimmung mit den von LIMPRICHT und SCHWANERT bei Stilben gemachten Erfahrungen kein Additionsprodukt erhalten, sondern ein Molekül HBr abgespalten. Die Hydrierung der Base nach LADENBURG mit A. und Natrium lieferte trotz mehrfacher Modifizierung der Reinigungsmethoden nur eine sehr unbefriedigende Ausbeute an krystallisiertem Chlorhydrat des *α'-γ-Dimethyl-α-stilbazolins*, $C_5H_3(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (F. 160—162°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 79—86. 22/1. [6/1.] Breslau. Univ.-Lab.) MEYER.

Paul Schubert, *Über die Einwirkung von Chloral auf Aldehydkollidin.* EINHORN und LIEBRECHT (**87**. 961) haben aus α-Pikolin u. Chloral die Verb. $C_5H_4NCH_2.CHOH.CCl_3$ erhalten und daraus Pyridylmilchsäure und Pyridylakrylsäure gewonnen. Vf. hat die analogen Rkk. beim Aldehydkollidin durchgeführt. Wird letzteres mit Chloral in äquimolekularen Mengen unter Zusatz von Amylacetat 6 Stunden auf 140—150° erhitzt, so erhält man nach dem Ansäuern mit HCl das Chlorhydrat des *β-Äthylpyridyl-α-trichloroxypropans*, welches aus A.-Ä. in wasserhellen Prismen (F. 175—176°) krystallisiert. Die freie Base bildet in W. unl., schneeweiſse Blättchen

(F. 86°). Salze: Bromhydrat, gelbe Prismen (F. 188°); Jodhydrat, farblose Prismen (F. 174°); Chloroplatinat, hellgelbe Blättchen (F. 208°); Pikrat, gelbe Nadeln (F. 150°); Dichromat; bronzefarbene Blättchen, verpufft bei 118°. Durch vorsichtige Behandlung der Chlorverb. mit K_2CO_3 entsteht *pyridyläthylmilchsaures Kalium*, $C_5H_3.NC_2H_5.CH_2.CHOH.CO_2K$. Die freie Säure, aus dem Cu-Salz dargestellt, krystallisiert aus Chlf. u. Lg. in perlmutterglänzenden, in W. u. A. ll., in Ä. und Lg. unl. Blättchen. Ihr Chloraurat schm. bei 83—84°, das Ca-Salz bei 105°, das Sr-Salz bei 143—144°.

Alkoholisches Kali führt die Chlorverb. beim Kochen in *Pyridyläthylakrylsäure*, $C_5H_3NC_2H_5.CH:CH.CO_2H.H_2O$, über, welche als Quecksilbersalz (F. 142°) gefällt und aus dem salzsauren Salz (F. 195—197°) durch Soda frei gemacht wird. Sie krystallisiert aus W. in feinen Nadeln (F. 137°). Ihr Golddoppelsalz (F. 98°) wird aus verd. HCl in schönen Prismen erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 86—90. 22/1. [6/1.] Breslau. Univ.-Lab.) MEYER.

Franz Stohr, *Die Halogenalkylate der Chininsäure.* Die Chininsäure (p-Methoxychinolin-γ-carbonsäure), $CH_3O.C_9H_5N.CO_2H$, erhielt Vf. nach SKRAUP durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure. Dieselbe bildet gelblich weiſse, nadelförmige Krystalle, die bei 280° schm. Das *Jodmethylat der Chininsäure* entsteht nur beim Erhitzen der Säure mit Jodmethyl auf 130° als hellrotbraune M., die beim Zerreiben ein schönes, gelbes Pulver giebt. Es schm. bei 250° unter Zers. Das *Chlormethylat* konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, sondern nur durch Behandlung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es krystallisiert in goldgelben Nadeln, die bei 215° schm. In gleicher Weise, durch Umsetzung mit Silbernitrat, bez. Sulfat, erhält man aus dem Jodmethylat das *Chininsäuremethylsulfat* und *-nitrat*. Das *Chininsäureäthylbromid* und *-propylbromid* erhält man beim Erhitzen auf 140°, ebenso das Chininsäurebrombenzylat. Vf. beschreibt ferner noch Darst. und Eigenschaften einiger *Alkylbetaïne der Chininsäure*. (Pharm. Post **27**. 13. 14/1.) SACHSSE.

G. Darier, *Über Chrysin.* Die Mitteilung ist veranlaſst durch die Arbeit von ST. v. KOSTANECKI (S. 158). Das *Chrysin* wird in einer Ausbeute von 2,5—3 g aus 1000 g Pappelknospen erhalten. Da es nicht gelingt, dasselbe in ein Phenylhydrazon oder Acetoxim überzuführen, scheint es sich nicht von einem Keton herzuleiten, vielmehr einen Pyronring zu enthalten. Vf. erhielt dieselbe Acetylverb. des Tectochrysins, F. 148°, wie KOSTANECKI. Mit HNO_3 (D. 1,35) giebt das Chrysin ein *Dinitrochrysin*, F. 272°, dessen Diacetylderivat bei 229° schm., dessen Dikaliumsalz mit H_2O, dessen Calciumsalz ohne W. krystallisiert. Das Chrysin enthält demnach zwei Hydroxyle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 21—22. 22/1. [28/12. 93.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

F. Held, *Zur chemischen Charakteristik des Samenmantels „Macis" der Myristicaarten.* Der in der Bombaymacis enthaltene harzige Farbstoff ist rein nicht zu gewinnen, da derselbe stets gröſsere oder kleinere Fettmengen einschlieſst, welche nicht zu entfernen sind. Als reinstes gewonnenes Prod. muſs das aus Bzl. erhaltene gelblichweiſse, krystallisierte Pulver, der in der Bombaymacis vorhandene gelbrote Farbstoff aber als ein Oxydationsprodukt desselben angesehen werden. Dafür sprechen folgende Rkk. Durch Oxydationsmittel, wie $KMnO_4$, kann die Lsg. des gelblichweiſsen Körpers in orangerot übergeführt werden. Beim Schmelzen verwandelt sich das Krystallmehl in eine harzige Masse mit denselben Eigenschaften, wie das aus Macis erhaltene Harz. Durch Reduktion wird der in Lsg. befindliche rote Farbstoff in gelb übergeführt; jedoch gelingt eine direkte Reindarstellung wegen der groſsen Oxydationsfähigkeit nicht. Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Farbstoff zu den Phenolabkömmlingen. Mit Kali geschmolzen, liefert er Hydrochinon und Brenzkatechin, bei der Oxydation mit HNO_3 Pikrinsäure und Oxalsäure. In alkal. Lsg. zeigt derselbe ganz ähnlich wie Pyrogallol ein starkes Absorptionsvermögen für den Sauerstoff der Luft. Als Molekularformel nimmt Vf. vorläufig $C_{29}H_{28}O_7$ an,

hervorgegangen durch Oxydation des farblosen Körpers $C_{29}H_{42}O_5 + O_4 = C_{29}H_{38}O_7 + 2H_2O$. (Diss. 1893. Erlangen; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 230.) PROSK.

Physiologische Chemie.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen.* Nach dem Verf. von SCHULZE (**88**. 200) haben Vff. Rohrzucker nachgewiesen in den Samen des Weizens, Roggens, Hafers, Buchweizens, Hanfs, Sonnenblume, Erbse, Sojabohne, Kaffee. Da ferner nachgewiesen ist, dafs auch die Samen der Ackerbohne, Schminkbohne, Gerste, Mais, Erdnufs, Haselnufs, Walnufs und Mandel Rohrzucker enthalten, so darf man behaupten, dafs diese Zuckerart in den Pflanzensamen sehr verbreitet ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 62—64. 22/1.) SACHSSE.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Das Vorkommen von Raffinose im Keime des Weizenkorns.* Vff. haben die Raffinose in Substanz dargestellt und durch Unters. des Drehungsvermögens, sowie durch Ermittelung der Schleimsäureausbeute bei der Oxydation mit Salpetersäure identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 64—65. 22/1.) SACHSSE.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Krystallisiertes Lävulin.* Vff. haben aus den Stengeln von Roggenpflanzen, die vor Beginn der Samenbildung dem Felde entnommen waren, ein dem *Lävulin* gleichendes Kohlehydrat dargestellt, das aber in Krystallform übergeführt werden konnte. Unter den Produkten der Verzuckerung dieses Kohlehydrats mit Säuren liefs sich nur Lävulose nachweisen. Mit Rücksicht auf die Krystallisationsfähigkeit, die an dem bisher bekannten Lävulin noch nicht beobachtet wurde, nennen Vff. ihr Präparat *β-Lävulin.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 65—66. 22/1.) SACHSSE.

Demoussy, *Nitrate in lebenden Pflanzen.* Nach DEHÉRAIN (S. 346) sind die im Winter von bestandenen Böden ablaufenden Drainwässer an Nitraten viel ärmer als die Wässer aus nackten Böden, weil die Wurzeln der Pflanzen Nitrate aufspeichern können. Diese Fähigkeit, Nitrate trotz ihrer Löslichkeit zurückzuhalten, kommt aber nur der lebenden Pflanze zu, denn wenn man dieselbe durch Hitze tötet, so genügen einige kurze Waschungen mit k. W., um die Nitrate auszuziehen. Dasselbe erreicht man aber auch, wie Vf. zeigt, wenn man die Pflanze durch Chloroformdämpfe tötet. Es ist also nur das lebende Protoplasma im stande, die aufgespeicherten Nitrate vor der Auslaugung durch W. zu schützen. (C. r. **118**. 79—82. [8/1.*].) SACHSSE.

J. Behrens, *Beiträge zur Kenntnis der Tabakspflanze.* Die klimatischen Verhältnisse haben einen wesentlichen Einfluſs auf die Blattstruktur und damit auch auf die Verbrennlichkeit der Blätter. Hieraus erklärt sich der Einfluſs, den der Charakter des Jahres, ob trocken oder regnerisch, auf den Charakter der Tabaksblätter hat. Das Ätherextrakt der Tabaksblätter enthält Wachs, dessen Menge ebenfalls nach den Transpirationsbedingungen der Blätter und auch nach der Spezies, von der die Blätter abstammen, sehr schwanken dürfte. Von anderen in Ä. l. Bestandteilen enthält der unfermentierte Tabak ein äther. Öl, das den charakteristischen Geruch des Tabaks in höchst unangenehmem Grade (Kneller) besitzt, aber nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Einen dritten Bestandteil des sog. Tabaksfettes bildet Lecithin. Nikotin fehlt im Ätherextrakte sowohl von unfermentiertem als von fermentiertem Tabak. Es mufs also in Form einer in Ä. unl., in W. dagegen l. Verb. vorhanden sein. Von weiteren N-haltigen Stoffen wurden in dem dachreifen Tabak reichlich Amide nachgewiesen und unter diesen Asparagin isoliert. Tyrosin fehlte. Die Amide entstehen erst während des Trocknens aus den im frischen Blatte vorhandenen Eiweifsstoffen.

Das Asparagin verschwindet während der Fermentation wieder, es tritt dafür eine Amidoverbindung auf, die eine in k. W. swl. Cu-Verb. bildet (Phenylamidopropionsäure?).

Als Bestandteil des Blattes ist endlich noch Glykose zu nennen, die teils frei vorhanden ist, teils in Verb. mit Kaffeesäure als Tabakgerbsäure. In geringer Menge ist im dachreifen Blatte auch ein invertierbares Kohlehydrat, wahrscheinlich Rohrzucker, vorhanden, der indes nicht isoliert werden konnte.

In den zum Trocknen aufgehängten Tabaksblättern treten sofort sehr weitgehende Umsetzungen der Kohlehydrate ein. Die Stärke der Blattspreite wird gelöst und in die Rippen übergeführt, wo sie wieder gespeichert wird. Das Lösungsprodukt der Stärke ist dabei Glykose, deren Menge im trocknenden Blatte zunächst steigt, um später erst wieder abzunehmen. Das Vorhandensein eines diastatischen Fermentes bei dieser Lsg. der Stärke ließ sich nicht feststellen. Daß das Trocknen des Tabaks nicht bloß in dem Wasserverluste besteht, sondern daß hierbei Lebensvorgänge mitspielen, zeigt auch die Thatsche, daß in den durch Chlf. getöteten Blättern die Stärkelsg. ausbleibt. Auch in erfrorenen Blättern gehen keine Umsetzungen von Kohlehydraten vor sich.

Die Fermentation des Tabaks ist nach den Verss. des Vfs. mit einer Abnahme der Substanz infolge der CO_2-Ausscheidung verbunden. Der Verlust dürfte wohl nicht mehr als 4—5% betragen und trifft vorzugsweise die l. Kohlehydrate und die organischen, nichtflüchtigen Säuren. Auch ein Teil des Nikotins, im Vfs. Falle ca. 30% des ursprünglich vorhandenen, verschwindet bei der Fermentation. Daß dies nicht durch Verflüchtigung geschieht, folgt aus dem übereinstimmenden Gehalte des fermentierten und des dachreifen Tabaks an Gesamtstickstoff. Wahrscheinlich wird ein Teil des Nikotins von den Mikroorganismen als Nährstoff aufgenommen. Daß Nikotin Pilzen (Botrytis cinerea) als Nährstoff dienen kann, lehrte ein dazu angesetzter Vers. Salpetersäure verschwindet bei der Fermentation vollständig. Das Verhältnis zwischen den Eiweißstoffen und den übrigen N-haltigen Verbb. wird bei der Fermentation nicht geändert. Vor wie nach der Fermentation waren 42% des vorhandenen N in Form von Eiweiß vorhanden. Vf. hält indes dieses Resultat für Zufall. Die durch Ä. ausziehbaren Stoffe erleiden bei der Fermentation ebenso wie beim Trocknen eine Verminderung. Da die Acidität derselben vor wie nach dem Fermentieren dieselbe ist, so dürfte es gewiß sein, daß sie nicht von Milchsäure herrührt. Dieselbe scheint überhaupt bei der Fermentation nicht zu entstehen. Dagegen wird bei der Fermentation eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gebildet, die wahrscheinlich Buttersäure ist, nach der stark fermentierter Tabak nicht selten riecht. Am meisten Ähnlichkeit hat die Tabaksfermentation mit der Braunheubereitung. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 271—301. 24/1. Landw. botan. Vers.-Anst. Karlsruhe in Baden.) Sachsse.

Berthelot und **André**, *Bildung von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch von der Pflanze getrennte Blätter.* Vff. benutzten die abgeschnittenen Blätter von Weizen, Sedum maximum und von Haselnuß. 1. Versuchsreihe. Die Blätter wurden im Wasserstoffstrome auf 100—110° erhitzt und die dabei entwickelte CO_2 gemessen. Die entwickelte CO_2 betrug während des etwa 16-stündigen Erhitzens 0,73% der Trockensubstanz. Daraus folgt, daß gewisse nähere Bestandteile der Pflanze selbst bei rascher Trocknung zers. werden, ein Teil derselben sogar bis zur Kohlensäure. Dieser Umstand darf bei der Pflanzenanalyse für physiologische oder andere Zwecke nicht außer Acht gelassen werden. 2. Versuchsreihe. Die Blätter wurden unter denselben Umständen im Luftstrome erhitzt. Die Entwickelung der CO_2 war hier während derselben Zeit die doppelte der ersten Versuchsreihe, 1,61% der Trockensubstanz. Die Entwickelung ist namentlich beträchtlich, solange aus den noch nicht ganz trocknen Blättern W. entweicht. 3. Ver-

suchsreihe. Die Blätter wurden in W. getaucht, gekocht und dabei ein langsamer Luftstrom hindurchgeleitet. Resultate unsicher. Die CO_2-Entwickelung ist kleiner als in der 2. und gröfser als in der 1. Versuchsreihe, geht aber langsamer und schneidet weniger scharf ab. 4. Versuchsreihe. Die Blätter wurden feucht in einem mit Sauerstoff gefüllten, geschlossenen Ballon erhitzt. Vff. bestimmen hier den absorbierten O und die entwickelte CO_2 u. finden dadurch die Menge von O, die absorbiert wurde, ohne zur Bildung von CO_2 Veranlassung zu geben. (C. r. **118**. 45—54. [8/1.*].) SACHSSE.

Berthelot u. G. André, *Bildung von Kohlensäure u. Absorption von Sauerstoff durch Blätter.* Vff. haben ihre Verss. (s. vorst. Ref.) fortgesetzt u. teilen nun Verss. mit über die Kohlensäureproduktion von der Pflanze getrennter Blätter bei gewöhnl. Temperatur bei fortschreitender Austrocknung in trockner Luft oder ohne eine solche. Allgemeine Schlüsse werden nicht gezogen. Die Abhandlung bringt nur eine Reihe von Einzelbeobachtungen in der angedeuteten Richtung. (C. r. **118**. 104—12. [15/1.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Methode zur Bestimmung des Gasaustausches zwischen lebenden Wesen und der sie umgebenden Atmosphäre.* Vf. erläutert die Methode an einem speziellen Beispiele. Blätter werden unter eine grofse Glocke von ungefähr 4,5 l Kapazität gebracht. Nach Verlauf einiger Tage läfst man langsam, Blase für Blase, durch Aspiration einen Strom trockner, reiner Luft eintreten, der etwa 4—5 Stunden dauert. Das Volum dieses Luftstromes (durch das abfliefsende W. des Aspirators gemessen) ist gleich dem der Luft in der Glocke, und man bestimmt die Menge der darin befindlichen CO_2 (durch Wägung). Diese Operation wird ein- oder zweimal in der Woche wiederholt, bis die regelmäfsige Abnahme des CO_2-Gewichtes anzeigt, dafs keine Neuproduktion von CO_2 stattfindet. Die Menge der in der Glocke im Augenblicke der Extraktion befindlichen CO_2 ist nun leicht nach der unter diesen Umständen extrahierten CO_2-Menge zu berechnen. Die Glocke soll die Kapazität V haben und ein Gewicht p CO_2 enthalten. Man führt nun in den Mittelpunkt der Glocke eine Luftblase, die das im Vergleich zu V sehr kleine Volum v hat, wobei man annehmen kann, dafs diese Luftblase sich gleichmäfsig in der ganzen Masse verteilt. Läfst man ein v gleiches Volum aus der Glocke austreten, so enthält dieses $p\,\frac{v}{V}$ Gewichtsteile CO_2, und es bleibt unter der Glocke $p\left(1-\frac{v}{V}\right)$. Nach der zweiten Gasblase bleibt $p\left(1-\frac{v}{V}\right)^2$ und nach der n. $p\left(1-\frac{v}{V}\right)^n$. Setzt man $nv = V$, so hat man, wenn v sehr klein ist, augenscheinlich:

$$p(1/2 - 1/6 + 1/24 - 1/120 \ldots) = 0{,}368 \ldots p,$$

und nach m Operationen dieser Art $p(0{,}368)^m$. Das Gewicht der ersten CO_2-Menge, die ausgezogen wird, wird 0,632 vom Anfangsgewicht sein, und das in der Glocke bleibende Gewicht wird 0,368, d. h. $1/2\ (1 + 1/6)$ des schon extrahierten Gewichtes sein. Das zweite extrahierte Gewicht wird 0,232 des Anfangsgewichtes sein etc., so dafs durch jede doppelte Erschöpfung die verbleibende Menge nahezu nach den Potenzen des Bruches $1/7$ abnehmen wird. Zwischen den in zwei Operationen extrahierten Mengen wird das Verhältnis durch $1/2\ (1 + 1/10)$ dargestellt werden. In dem Falle, wo die beobachteten Gewichte sich wahrnehmbar von diesem Verhältnis entfernen, wird man je nachdem auf eine Produktion von CO_2 durch die unter der Glocke befindlichen Blätter oder durch eine Konsumption (durch Assimilation) schliefsen können. (C. r. **118**. 112—14. [15/1.*].) SACHSSE.

G. P. Menegazzi, *Spektroskopische Beobachtungen am Blute.* Vf. beschreibt die Erscheinungen, die sich am Blute nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Arsen-

wasserstoff, Chlorwasserstoff, Cyan, Ammoniak und Kohlenoxyd oder am Blute von Tieren nach Vergiftung mit diesen Stoffen machen lassen. (Mitteilungen des chem.-pharm. Inst. d. Univ. Padua. 1892/93. 1—16.) SACHSSE.

Ad. Chatin und **A. Müntz**, *Die Parage der Austernteiche und die Ursachen des Ergrünens der Austern.* Die Parage besteht in der Trockenlegung der Teiche von Mai bis Juli, sie ist also eine Art Brache für den Zweck, den Boden zu durchlüften. Die Farbe des Bodens geht in dieser Zeit von Schwarzgrün zu Ockergelb über, weil das Schwefeleisen und Eisenoxydul sich in Ferrioxyd und -sulfat umgewandelt hat. Auch das Ammoniak ist nach der Parage verschwunden und hat Nitraten und Nitriten Platz gemacht. Diese Oxydationsvorgänge werden auch durch kleine grüne Algen, die sich ansiedeln, begünstigt. Calciumsulfat ist reichlich in der Erde der Austernteiche vorhanden, das Carbonat kann fehlen. Phosphorsäure findet man zu 1—2‰, wie in Ackererden. Die grüne Farbe der Austern wird nicht durch Chlorophyll veranlaſst. Das Eisen häuft sich namentlich in den Kiemen an, die auch der Sitz der grünen oder braunen Färbung sind, seine Menge nimmt mit der Intensität der Färbung zu. (C. r. **118**. 56—58. [8/1.*].) SACHSSE.

S. Gabriel, *Zur Frage über den Fluorgehalt der Zähne.* E. WRAMPELMEYER (**93**. II. 974) hatte in den Zähnen 0,65—1,40% F gefunden u. die minimalen F-Gehalte, die Vf. mitteilte (**92**. II. 1045) auf F-Verluste beim Veraschen zurückgeführt. Hiergegen wendet Vf. ein, daſs das F beim Veraschen bei Ggw. von CaO unmöglich bis auf ein Minimum verschwinden könne, da BRANDL und TAPPEINER (**92**. II. 537) bei der Analyse von F-haltigem Harn, Kot und Knochen mit und ohne Zusatz von CaO beim Veraschen dieselben Werte erlangten. Vf. hat aber, wie er a. a. O. mitteilte, nicht nur mit Glühasche gearbeitet, sondern auch mit der durch Extraktion des Knochenpulvers mit alkal. Glycerin hergestellten „Glycerinasche", wodurch WRAMPELMEYER's Einwand gegenstandslos wird. (Z. anal. Chem. **33**. 53—54. Breslau.) HEFELMANN.

O. Helmers, *Der Einfluſs des Ichthyols auf den Stoffwechsel.* Seit der Einführung des Ichthyols in die Heilkunde hat dessen Verwendung einen solchen Umfang angenommen, daſs die Frage entsteht, ob der innerliche Gebrauch des Mittels in gröſseren Dosen nicht von irgend welchen unliebsamen Nebenwirkungen begleitet sei. Viele antipyretische und antiseptische Mittel haben die üble Nebenwirkung, den Eiweiſszerfall zu steigern, und dadurch bei längerem Gebrauch eine bedenkliche Entkräftung herbeizuführen. Vf. kann nun die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Verss. in folgende Sätze zusammenfassen. Das Ichthyol beeinfluſst die Umsetzung des Eiweiſses im menschlichen Körper nur in geringem Grade; soweit eine Wirkung nachweisbar ist, wird der Zerfall eingeschränkt, die Assimilation begünstigt. Reichlich ein Drittel des in dem Ichthyol zugeführten Schwefels zirkuliert in den Säften und wird schlieſslich durch den Harn ausgeschieden. Der durch den Kot ausgeschiedene Anteil hat anscheinend auch zum Teil im Körper zirkuliert und ist erst nachträglich durch die Darmdrüsen wieder ausgeschieden worden. (VIRCHOW's Arch. **135**. 135 bis 146. 10/1.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

Victor Vedrödi, *Das Kupfer als Bestandteil der Sandböden und unserer Kulturgewächse.* Es ist bekannt, daſs fast alle Pflanzen geringe Spuren von Cu enthalten, welche dem Boden entstammen. TSCHIRCH (Das Kupfer vom Standpunkt der gerichtlichen Chemie 1893) fand, daſs Ackererde beim Düngen mit $CuSO_4$ durchschnittlich 2,61% davon aufnimmt, und daſs auf diesem Boden Weizen und Kartoffeln sich

kräftig entwickeln. Das Stroh des Weizens enthielt dann 0,033%, die Ähren 0,0034 bis 0,019%, frische Kartoffelknollen 0,00207% CuO. Vf. analysierte eine Reihe von Garten- und Ackererden und fand darin 0,01—0,15%, meist 0,06—0,08% CuO. Ferner in:

Eichenholz	0,06% CuO	Moorhirse	0,11% CuO
Eichenblättern	0,02 „ „	Durrahirse	0,30 „ „
Eicheln	0,04 „ „	Buchenweizen	0,87 „ „
Weizen (Herbst)	0,21 „ „	Fisolen, schwarze	0,04 „ „
Weizen (Frühjahr)	0,11 „ „	Pferdebohnen	0,38 „ „
Roggen	0,19 „ „	Saubohnen	0,33 „ „
Gerste	0,12 „ „	Mais (Nonarotello)	0,39 „ „
Hafer	0,35 „ „	Mais (von MAUTHNER)	0,06 „ „

Die Samen enthalten durchschnittlich viermal soviel CuO als der Boden, auf welchem die betr. Pflanzen wachsen, die übrigen Pflanzenteile meist weniger und nur sehr geringe Mengen. Es drängt sich angesichts dieser Thatsachen die Frage auf, ob das Cu von den Pflanzen vielleicht nicht nur nicht zufällig aufgespeichert wird, sondern im pflanzlichen Organismus eine gewisse Rolle spielt. (Chem.-Ztg. **17**. 1932. 30/12. 93.) MUHLERT.

Berthelot und **André**, *Organische Bestandteile des Ackerbodens.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 273—83. Februar. — C. **93**. I. 848.) ARENDT.

F. Strohmer, *Der gegenwärtige Stand der Nematodenkrankheit der Zuckerrübe in Österreich-Ungarn.* In diesem dem Ackerbauministerium erstatteten Gutachten macht Vf. Mitteilungen über die Verbreitung der Krankheit in Österreich-Ungarn und über die Mittel und Wege, die man zu ihrer Bekämpfung einschlagen kann. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 1893. 3—15. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

H. Weiske, *Die Verdaulichkeit und der Nährwert verschiedener Cerealienkörner.* Bei früheren Haferfütterungsversuchen (**93**. I. 120) hatte sich ergeben, daſs die Verdauungskoeffizienten beim Kaninchen je nach der Gröſse des Haferkonsums verschieden waren, und zwar der Art, daſs das Futter bei der gröſsten Aufnahme am schlechtesten und bei dem geringsten Konsum am besten ausgenutzt war. Diese Verss. wurden nunmehr bei einem Wiederkäuer, Hammel, wiederholt, wobei sich bei den beiden zum Vers. benutzten Tieren verschiedene Resultate ergaben. Bei Hammel I. zeigte sich dasselbe wie bei den analogen Verss. mit Kaninchen, nämlich, daſs auch der Wiederkäuer kleinere Futtermengen erheblich besser ausnutzt als groſse, wogegen dies bei Hammel II. nur bezüglich der Trockensubstanz, des Fettes u. der Rohfaser zutraf, das Eiweiſs aber sogar etwas schlechter ausgenutzt wurde. Aller Wahrscheinlichkeit nach spielen hier individuelle Eigenschaften eine sehr wesentliche Rolle mit. Je nachdem bei einer derartigen für Wiederkäuer ohnehin nicht naturgemäſsen und, wenn schon an Nahrungsstoffen ausreichenden, so doch viel zu wenig voluminösen Fütterung die Körner schneller oder langsamer gefressen u. ungenügend oder sehr sorgfältig zerkaut, event. wiedergekaut werden, müssen die Resultate verschieden ausfallen, da erfahrungsmäſsig ungenügend zerkaute Körner schlechter ausgenutzt werden. Beim Kaninchen dürfte etwas derartiges kaum vorkommen, da diese Tiere nur einzelne wenige Körner auf einmal ergreifen, dieselben sorgfältig zerkauen und nicht mit der Gier fressen, wie ein Wiederkäuer.

Die beim Kaninchen sehr deutlich hervortretenden Unterschiede in der Ausnutzung ein und desselben Futters, je nachdem groſse, mittlere oder kleine Mengen desselben verabreicht werden, sind daher wohl ausschlieſslich oder doch hauptsächlich darauf zurückzuführen, daſs auf die kleineren Futtermengen die Verdauungssäfte

besser und intensiver einwirken, und auch die Resorption eine vollständigere ist, als bei Aufnahme grofser Massen.

Im Anschluſs an diese Haferausnutzungsversuche untersuchte Vf. weiter auch die Verdaulichkeit anderer Cerealienkörner (Gerste, Roggen) bei Kaninchen. Hiernach dürfte der Schluſs gerechtfertigt sein, daſs von den drei Getreidearten unter übrigens gleichen Verhältnissen der Hafer insofern obenan steht, als die beiden wichtigsten Nahrungsstoffe desselben, nämlich Eiweiſs und Fett, trotz gröſseren Rohfasergehaltes dieser Körnerart wesentlich besser verdaut und resorbiert werden, als in der Gerste und in dem Roggen, wogegen bezüglich der N-freien Extraktstoffe das Umgekehrte der Fall ist. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 207—22. 24/1.) SACHSSE.

Th. Kosutany, *Sonnenblumenkuchen*. Vf. giebt eine Beschreibung der Sonnenblume, ihrer Samen, der chemischen Zus. derselben, sowie eine Zusammenstellung der Analysen von Sonnenblumenkuchen u. Notizen über deren Fabrikation. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 253—63. 24/1.) SACHSSE.

Th. Kosutany, *Kürbiskernkuchen*. In derselben Weise, wie die der Sonnenblumenkuchen (s. vorst. Ref.), hat Vf. auch die Naturgeschichte der Kürbiskernkuchen behandelt. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 264—69. 24/1.) SACHSSE.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Der Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen*. Durch die Arbeiten von E. SCHULZE und LIKIERNIK (**91**. I. 364; II. 36) und von E. SCHULZE u. STEIGER (**89**. I. 526) ist festgestellt worden, daſs man das Lecithin aus feingepulverten Pflanzensamen durch Ä. nur zum Teil extrahieren kann, während es sich durch warmen Weingeist viel vollständiger in Lsg. bringen läſst. E. SCHULZE und seine Mitarbeiter haben darauf ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Lecithins gegründet, das in letzter Instanz natürlich auf die Bestimmung des Phosphors in den durch diese Mittel in Lsg. gebrachten Substanzen und auf die Berechnung des Lecithins aus diesem gefundenen P hinausläuft. In ihrer gegenwärtig vorliegenden Arbeit geben die Vff. die Lecithingehalte einer ganzen Anzahl pflanzlicher Substanzen, wie sie nach diesem Verfahren erhalten worden sind. Diese Resultate, die man in der folgenden Tabelle findet, beziehen sich auf Prozente der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials, und zwar ist unter I der Phosphor

	I	II		I	II
Gelbe Lupine	0.060	1,55	Lein	0,034	0,88
Desgleichen	0,061	1,59	Hanf	0,038	0,88
Sojabohne	0,063	1,64	Sonnenblume	0,016	0,44
Wicke	0,047	1,22	Kürbis	0,016	0,43
Desgleichen	0,028	0,74	Mohn	0,009	0,25
Keim des Weizens	0,059	1,55	Leinkuchen	0,004	0,10
Weizenkleie	0,020	0,54	Desgleichen	0,009	0,25
Sesamkuchen	0,021	0,56	Erdnuſskuchen	0,014	0,37
Desgleichen	0,019	0,50	Desgleichen	0,001	0,04
Desgleichen	0,006	0,15	Kokosnuſskuchen	0,007	0,19
Erbse	0,047	1,23	Palmkernkuchen	0,009	0,22
Desgleichen	0,019	0,50	Hanfkuchen	0,025	0,69
Linse	0,045	1,20	Bucheckernkuchen	0,006	0,17
Ackerbohne	0,031	0,81	Blattknospen, Birne	0,020	0,54
Weizen	0,025	0,65	Blattknospen, Hasel	0,028	0,77
Roggen	0,022	0,57	Blattknospen, Ahorn	0,024	0,65
Gerste	0,028	0,74	Junges Gras	0,016	0,45
Mais, gelb	0,009	0,25	Junge Wicke	0,039	0,86
Mais, weifs	0,010	0,28	Champignon	0,012	0,32
Buchweizen	0,017	0,47	Steinpilz	0,073	0,94

angegeben, der in Form von in Ä. und A. l. Verbb. enthalten war, u. unter II das Lecithin, das sich aus diesem Phosphor berechnet. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 307—18. 24/1. Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechn.) SACHSSE.

Wilhelm Bersch, *Mais und Maismehle.* Nach den Unterss. des Vfs. ist die Frage, den Mais in rationeller Weise zu vermahlen, durch das der Sheppards Corn Malting Company erteilte Patent engültig gelöst. Das Verf. besteht darin, dafs die Maiskörner vorerst oberflächlich zerkleinert werden. Nachdem sie dann in diesem Zustande angefeuchtet sind, werden sie in einem rotierenden Dämpfer mittels gespannter Wasserdämpfe, deren Temperatur 105—110° beträgt, gedämpft. Durch das Dämpfen wird die Stärke zum Verkleistern gebracht, gleichzeitig lösen sich jedoch auch die Schale, sowie der Keim des Kornes ab. Wird nun das auf diese Weise gewonnene Prod. rasch zwischen Mahlsteinen von schmaler Mahlfläche und hoher Umdrehungsgeschwindigkeit durchgeführt, so wird die Schale nebst dem Keim vollständig abgestofsen u. als Kleie gewonnen. Der Mehlkörper selbst wird ausgequetscht und kommt in Form von beinahe weifsen Nudeln, ähnlich zusammengedrehten Cigarettenpapieren aus der Mühle, u. zwar dank der durch die rasche Umdrehungsgeschwindigkeit der Steine erzeugten hohen Temperatur mit einem 10% nicht übersteigenden Wassergehalte. Werden diese Nudeln nun in einer gewöhnlichen Mahlvorrichtung vermahlen, so resultiert ein ebenso schönes, wie für die menschliche Ernährung geeignetes Produkt, während die Kleie als wertvolles Futtermittel verwendet werden kann.

Während die gewöhnlichen, in den Handel kommenden Mahlprodukte des Mais sich in ihrer Zus. fast nicht von jener des ganzen Maiskornes unterscheiden u. den gleichen Gehalt an Rohfaser und Fett wie dieses aufweisen, wird durch SHEPPARD's Verfahren aus dem Mais ein bedeutend wertvolleres Prod. gewonnen. In demselben erscheint der Gehalt an Fett und Rohfaser beträchtlich verringert, und überdies ist durch die bei der Vermahlung stattfindende Dextrinbildung die Verdaulichkeit erhöht. SHEPPARD's Mehl eignet sich seiner günstigen Zus. wegen vorzüglich nicht nur als Nahrungsmittel für Erwachsene, sondern auch für Kinder, und kann mit grofsem Vorteil als Ersatzmittel für Weizen- oder Roggenmehl bei der Brotbereitung, sowie zu Brauzwecken und in Brennereien benutzt werden. Zu Fütterungszwecken ist SHEPPARD's Mehl ungleich besser geeignet, als gewöhnlicher Mais, der nur eine oberflächliche Zerkleinerung erfahren hat. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 1893. 16—35. Sep.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Ferd. Fischer, *Kohlenuntersuchungen.* Zum Trocknen der Kohlen vor der calorimetrischen Unters. verwendet der Vf. das Luftbad Fig. 36 (S. 436). Der 10 ccm weite Behälter aus Kupferblech hat einen gewölbten Boden, der sich in das Messingrohr *c* fortsetzt, dessen unteres Ende mit einem kurzen weiten Chlorcalciumrohr verbunden ist, so dafs die aufsteigende Luft vorher getrocknet wird. Der Deckel *t* ist unten mit Asbest gefüttert; die Heizung erfolgt durch vier kleine Flammen, die aus dem ringförmigen Gasrohr *b* aufsteigen. Zwei Siebböden *s* schützen die in Wägegläschen *g* eingesetzten Proben vor ungleichmäfsiger Erwärmung. Ein Mantel aus Asbestpappe, der das Trockengefäfs in einem Abstand von 5 mm umgiebt und auf dem mit Füfsen versehenen Ringe *r* ruht, dient zum Wärmeschutz. — Wenn man die Temperatur des Calorimeters mit einem BECKMANN'schen Thermometer mifst, kann man bis auf $^1/_{1000}$° ablesen, und es genügen dann zur Brennwertbestimmung 0,3 g Kohle, wodurch die Temperatur des Calorimeterwassers nur 1,2—1,5° steigt.

Dadurch wird die Ausführung der Brennwertbestimmung bei gleicher Genauigkeit weit einfacher, zumal der Verlust durch Wärmestrahlung sehr gering ist. (Z. angew. Ch. 1894. 19—20. 1/1.) BODLÄNDER.

W. Mac-Farlone und **P. Caldwell**, *Über einen Apparat zur Gasanalyse.* Damit die Absorption schneller von statten gehe, läfst der Vf. in dem von ihm vorgeschlagenen Apparat (Fig. 37) die Gase von unten in die cylindrische Absorptionspipette eintreten, so dafs die Blasen durch die Fl. hindurchstreichen. Dies geschieht, indem die Pipette *E* nebst dem Mefsrohr *M* um eine auf der Ebene der Zeichnung senkrechte Axe gedreht wird, so dafs die Fl. die Eintrittsöffnung der Gase verschliefst. Nach Beendigung der Absorption, die durch schaukelnde Bewegung der Pipette beschleunigt wird, stellt man die Pipette so auf, dafs die Mündung der Kapillare nach oben kommt, und die Gase in den Mefscylinder übergeführt werden können. Das Mefsrohr *M* ist mit dem mit Rolle und Schnur versehenen Quecksilberreservoir verbunden. Nachdem *M* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist, wird der Dreiweghahn *H* wie in Figur *B* gestellt und die Absorptionspipette mittels der scheibenförmigen Erweiterung *I* an die Kapillare *G* gefügt und mittels Messingklammern an dieselbe gedrückt. Man füllt *G* mit der Absorptionsflüssigkeit, schliefst den Hahn wie in Fig. *C*, stellt die Pipette mit der Mündung der Kapillaren nach unten, dreht den Hahn in die Stellung der Figur *A*, läfst durch Heben des Quecksilbergefäfses das Gas aus dem Mefsgefäfs in die Pipette treten, schliefst *H*, schaukelt mehrmals und bringt das Gas bei geeigneter Stellung der Pipette wieder in das Mefsgefäfs. (Journ. of the West of Scotl. Ir. and St. Inst. 1892. 36; Stahl und Eisen **14**. 83.) BODLÄNDER.

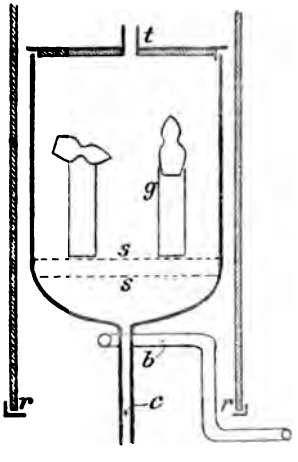


Fig. 36.

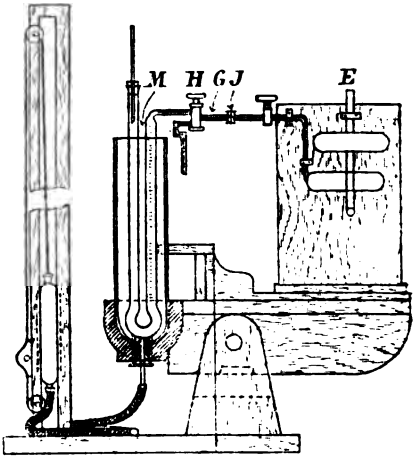


Fig. 37.

Alex. Classen, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse.* (Zehnte Mittl.) Verwendet man bei der elektrolytischen *Abscheidung des Bleies* als Superoxyd als Anode eine auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattierte Platinschale, so gelingt es, innerhalb 3—5 Stunden bis zu 4 g PbO_2 auf 100 qcm Oberfläche festhaftend niederzuschlagen. Die Bleisalzlsg. wird mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,35—1,38) versetzt, mit W. auf 100 ccm verd. und bei 50—60° mit einem Strom von ND_{100} 1,5—1,7 Ampère elektrolysiert. Die Operation ist in jedem Falle binnen 4—5 Stdn. beendigt. Das Superoxyd wird mit W. und A. ausgewaschen und bei 180—190°

getrocknet. Die Spannung der Stromquelle ist dabei ohne Einfluſs. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer wird die angesäuerte Lsg. nur auf 75 ccm verd., mit einem Strom von ND_{100} 1,1—1,2 Ampère elektrolysiert, und die Operation nach einer Stde. unterbrochen. Es sind dann 98—99% des Bleies abgeschieden, wenn bis 0,5 g zugegen sind. Die Fl. wird dann mitsamt dem Waschwasser in eine andere tarierte Schale gebracht, mit NH_3 und 5 ccm HNO_3 versetzt und zur Aufnahme des Restes von PbO_2 die von CLASSEN (Handb. d. Elektrol. S. 56) beschriebene Eimerelektrode (mattiert) als Anode angewandt. Nach dem Erkalten der auf 120—150 ccm verd. Fl. wird das Cu mit einem Strome von ND_{100}. 1—1,2 Ampère abgeschieden. — Bei der Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Produkte wird etwa gebildetes Bleisulfat zunächst mit etwas NH_3 in $Pb(OH)_2$ umgesetzt und dieses in erwärmte HNO_3 eingegossen, wobei sich das zurückgebildete Bleisulfat leicht löst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 163—65. 22/1. [12/1.] Aachen. Techn. Hochsch. Anorg. Lab.) MEYER.

Max Gröger, *Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.* In neutraler oder alkal. Lsg. werden Jodide durch Kaliumpermanganat vollständig in Jodate übergeführt, während Chloride und Bromide unverändert bleiben. REINIGE (**71**. 303) wollte dies Verhalten zur maſsanalytischen Bestimmung des Jods verwenden, da er annahm, daſs die Rk. nach der Gleichung verläuft:

$$KJ + K_2Mn_2O_8 = KJO_3 + K_2O + 2MnO_2.$$

Der Nd. von Kaliummanganit enthält aber, wie MAC CULLOCH (**88**. 416. 617) gezeigt hat, weniger Sauerstoff, als dieser Gleichung entspricht. An Stelle des von MAC CULLOCH vorgeschlagenen umständlichen Verfahrens verwendet der Vf. das im Filtrat vom Manganitniederschlage vorhandene Jodat zur jodometrischen Bestimmung ohne vorherige Reduktion. Man l. die Chlor, Brom u. Jod enthaltenden Alkalisalze in W. zu bestimmtem Vol. auf, erhitzt einen aliquoten Teil der Fl., der nicht mehr als 50 mg Jod enthält, in einem Kölbchen auf dem Wasserbade, tropft eine Lsg. von Permanganat in der 25-fachen Menge W. so lange zu, bis die Fl. über dem Manganitniederschlage auch nach einige Minuten andauerndem Erhitzen stark gerötet bleibt, zers. das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen A., filtriert, nachdem sich der Nd. gut abgesetzt hat, spült das Kölbchen mit h. W. aus und wäscht den Nd. mit heiſsem W. vier- bis fünfmal. Das erkaltete Filtrat versetzt man mit etwa 0,5 g jodatfreiem Jodkalium, säuert mit HCl an und miſst das freie Jod mit Thiosulfat. Da die ausgeschiedene Jodmenge sechsmal so groſs ist, als die zu bestimmende, so entspricht 1 ccm 0,1-Normal-Thiosulfatlsg. 2,109 mg Jod. Sind auſser den Kalium- und Natriumhaloiden auch noch Ammoniumsalze in dem zu untersuchenden Salzgemisch vorhanden, so müssen diese vor der Behandlung mit Permanganat durch Erhitzung mit einem nicht zu groſsen Überschuſs fixer Alkalien in die entsprechenden Alkalisalze umgewandelt werden, weil sonst das NH_3 in Nitrit übergeführt wird, u. dieses aus dem Jodkalium beim Ansäuern Jod entwickelt. Die Methode ergab in zahlreichen Analysen von Mischungen bekannter Zus. sehr genaue Zahlen. Man kann dieselbe auch zur Unters. von Jod benutzen, welches häufig Chlor, Brom oder Cyan enthält; indem man eine gewogene Menge Jod in Ätznatron l., auf 250 ccm auffüllt, einen aliquoten Teil der Lsg. mit Permanganat behandelt, filtriert und im Filtrat das Jodat bestimmt. Von reinem trockenen, nach MEINEKE (**92**. II. 502) dargestellten Jod wurden nach diesem Verf. 99,89—99,96% der angewandten Mengen gefunden. (Z. angew. Ch. 1894. 52—54. 15/1.) BODLÄNDER.

Mats Weibull, *Weitere Beiträge zur Analyse von Fischguano, Poudrette und dergleichen Substanzen.* Die KJELDAHL'sche Methode eignet sich, wie der Vf. (**93**. I. 131) gezeigt hat (vgl. HESS, **93**. I. 582), zur Bestimmung von Phosphorsäure neben dem Stickstoff; sie läſst sich auch dazu benutzen, in derselben Probe den *Kalk* zu

bestimmen. Man verteilt bei der Analyse von Torfmullpoudrette 100 g Substanz in 400 g H_2SO_4, wägt 50 g der Lsg. ab, versetzt sie mit Kupferoxyd, erhitzt genau nach KJELDAHL, füllt auf 250 ccm auf, benutzt 100 ccm zur Bestimmung der Phosphorsäure, 100 ccm zur Bestimmung des Kalkes u. 50 ccm zur Stickstoffbestimmung. Die Kalkbestimmung erfolgt durch genaue Neutralisation mit NH_3, Zusatz von Ammoniumoxalat zur h. Fl., Digestion bei Wasserbadtemperatur und Titration des abfiltrierten und in H_2SO_4 gelösten Nd. mit Permanganat nach der Methode von IMMENDORF. Kontrollversuche ergaben, daſs der gesamte Kalk durch Oxalat gefällt wird, daſs weder Kupfer, noch Calciumphosphat mit fallen, und daſs durch die Digestion mit h. H_2SO_4 kein Kalk aus dem Kochkolben aus böhmischem Glase gel. wird. (Chem.-Ztg. **18**. 31—32. 10/1.) BODLÄNDER.

W. Hempel, *Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen* (Fig. 38). Um die Entstehung von KW-stoffen bei der direkten Oxydation ohne vorherige Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden, setzt man zu dem Chromsäuregemisch auf 0,5 g Eisen, die zur Analyse verwandt werden, etwa 2,3 g Quecksilber und miſst die entstehende CO_2 gasanalytisch. Die Gasbürette *A* ist mit dem Korrektionsrohr *B* u. mit dem Manometer *F* so verbunden, daſs alle Ablesungen auf 0° und 760 mm reduziert sind. Bürette und Korrektionsrohr stecken in dem weiten, mit W. gefüllten Glasmantel *C*, die Verb. erfolgt mittels des Dreiweghahnes *D*, des Schlauches *a* und der Kapillare *k*. Man befeuchtet die Wände von *A* und *B*, letztere vermittels des Ansatzrohres *x*, und füllt durch Heben des Quecksilbergefäſses *G* die 150 ccm fassende Bürette *A* u. das Manometer bis zu den Marken *a* und *i*. Zur Ausführung der Oxydation verwendet man eine Chromsäurelsg. und eine H_2SO_4 von D. 1,704, welche 1000 ccm konz. H_2SO_4, 500 ccm W. und 10 g CrO_3 enthält. Diese Lsg. wird vor der Verwendung eine Stunde lang gekocht, u. die dabei etwa gebildete CO_2 wird durch einen Luftstrom entfernt. Die für die Chromsäurelsg. verwendete Chromsäure wird aus Kaliumdichromat und HNO_3 u. Eindampfen bis zur Krystallisation bereitet, weil die käufliche CrO_3 häufig organische Verunreinigungen enthält. Man löst 100 g Chromtrioxyd in 300 g W. und 30 g H_2SO_4, D. 1,704. Man wägt 0,5 g des zu unters. Eisens ab, bringt dieselben in den Auflösungskolben und aufserdem mittels einer engen Pipette etwa 2,3 g Quecksilber. Den App. stellt man, wie aus der Figur ersichtlich, zusammen, evakuiert bei geschlossenem Hahn *D* mittels einer bei *k* angeschlossenen Wasserluftpumpe, bringt in das Rohr *m* 30 ccm der Chromsäurelsg. und läſst dieselben nach Verschluſs von *n* unter vorsichtigem Heben des gut einge-

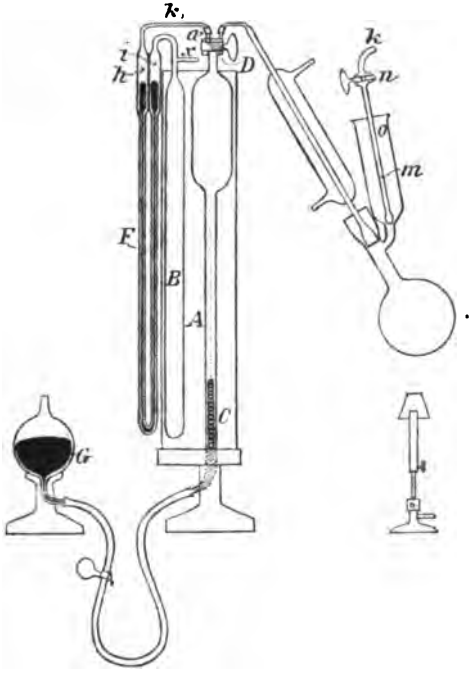


Fig. 38.

schliffenen Rohres *o* in den Kolben fliefsen. Man erhitzt, nachdem man den LIEBIG'schen Kühler in Thätigkeit gesetzt hat, mit einer kleinen Flamme zum Sieden und unterhält dasselbe 30 Minuten. Man führt darauf 120 ccm der H_2SO_4 ein und öffnet erst jetzt *D*, ohne befürchten zu müssen, dafs Quecksilber aus der Bürette angesaugt wird. Man kocht noch 30 Minuten und führt das Gas aus dem Siedekolben in die Bürette, indem man von *n* aus W. zufliefsen läfst, wobei aber keine Fl. in die Bürette gelangen darf. Das Gas besteht aus CO_2 und Sauerstoff, welcher sich beim längeren Kochen aus der CrO_3 entwickelt. Das Gesamtgasvolum wird gemessen u. die CO_2 durch Absorption mit Kalilauge gasanalytisch bestimmt. (Verh. Beförd. Gewerbfl. 1893. 460; Z. angew. Ch. 22—24. 1/1.) BODLÄNDER.

Sigismund Sander, *Über käufliche Chromsäure.* Die österr. Pharmakopöe giebt nur eine Identitäts-, aber keine Reinheitsprobe für die Chromsäure an. Käufliche Chromsäure enthält als Verunreinigungen H_2O, H_2SO_4 und Alkalichromat, welche das deutsche Arzneibuch berücksichtigt. Die aus Apotheken bezogenen Proben enthielten nur 79,66—90,51% Chromsäure, und waren alle mehr oder weniger durch H_2SO_4, einige überdies mit Alkali verunreinigt. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die Methode von ZULKOWSKY. Lösen von 1 g Säure in 100 ccm W. und Titrieren von 20 ccm nach Zusatz von 2 g KJ, 5 ccm 25%iger HCl und verd. mit 200 ccm W. mittels $Na_2S_2O_3$. (Z. Österr. Apoth.-V. **32**. 2—4. Wien. Lab. des Österr. Apoth.-V.) HEFELMANN.

Edmund Jensch, *Zur Probenahme von Metallaschen für die chemische Untersuchung.* Eine richtige Probenahme von Zinkasche läfst sich, wie auch RÜRUP gezeigt hat, nur durch Trennung der pulverförmigen, zumeist oxydischen Teile der Probe von den stückigen, vorwiegend metallischen Partien unter genauester Bestimmung der Mengenverhältnisse beider ausführen. Gleiches gilt für die Gestellmasse oberschlesischer Hohöfen, die sich infolge des Zink- u. Bleigehaltes der oberschlesischen Brauneisenerze so stark mit Zink, Blei und deren Oxyden anreichern, dafs sie als Zuschlagsmaterial für den Zinkhüttenbetrieb dienen. Man mufs die gewogene Masse auf Kugelmühlen zerkleinern, die Metallklumpen, welche in der Mühle zurückbleiben, wägen und analysieren, von dem Mahlgut eine Durchschnittsprobe ziehen, aus dieser die Metallteile abziehen und nach Gewicht und Zus. bestimmen; das Abgesiebte wird fein zerrieben, die dabei zurückbleibenden Metallteile werden mit den auf dem Siebe zurückgehaltenen vereinigt, u. das feine Pulver wird analysiert. Durchschnittsproben aus den gröfseren Metallklumpen werden durch Einschmelzen gewonnen. (Chem.-Ztg. **18**. 70. 17/1.) BODLÄNDER.

Ed. Hirschsohn, *Zur Prüfung des Chloralhydrates.* Zum Nachweis des Alkoholates im Chloralhydrat geben die russische und deutsche Pharmakopöe unsichere Rkk. an: beim Erhitzen dürfen sich keine brennbaren Dämpfe entwickeln. Die russische Pharmakopöe läfst das Präparat im Probierrohr erhitzen und die Öffnung dann der Flamme nähern, während die deutsche Pharmakopöe nähere Angaben über die Art des Erhitzens unterläfst. Nach der russischen Probe sind alle Chloralhydratproben des Handels alkoholathaltig, und dieselbe ist daher zu verwerfen. Bei Prüfung des auf der Jodoformprobe beruhenden Alkoholatnachweises von HAGER, VERSMANN und WOOD erwies sich diese auch nicht als ganz sicher, während die von VAN ANKUM und SCHAER vorgeschlagene Salpetersäureprobe gute Dienste leistete. An Stelle der HNO_3 von D. 1,2 verwendet Vf. solche von D. 1,38 und verfährt folgendermafsen: 1,0 g Chloralhydrat wird mit 1 ccm HNO_3 (D. 1,38) übergossen: es darf weder bei Zimmertemperatur, noch nach dem Erwärmen im Verlaufe von ca. 10 Minuten eine gelbe Färbung der Mischung oder Entwickelung von gelben Dämpfen eintreten. Noch 1% Chloralalkoholat sind auf diese Weise scharf zu entdecken. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 817—18.) HEFELMANN.

Felix Goldmann, *Zur Prüfung des Europhens.* Nach der Vorschrift der Kommission des D. Apoth.-V. soll Europhen, mit W. durchgeschüttelt und filtriert, ein durch $AgNO_3$ sich nicht trübendes Filtrat liefern. Vf. hatte früher (**91**. II. 486) gezeigt, daſs Europhen Spuren freien Jods enthält, und daſs sich Europhen in Kontakt mit W. in eine organ., in W. l. J-Verb. zersetzt. Als Identitätsprobe möchte Vf. daher folgende vorschlagen: Man sd. Europhen 10 Minuten in alkal. Lsg. mit Zn-Staub und spaltet es dadurch in seine Komponenten. Das mit W. verd. Filtrat versetzt man mit überschüssiger Säure und schüttelt mit Ä. aus. Im wss. Teile weist man, wie üblich, J nach; der äther. Auszug wird nach dem Verdunsten des Ä. mit NaOH-Lsg. aufgenommen, mit W. verd. und mit Jodjodkalium im Überschuſs oder besser J in statu nascendi (KJ u. NaOCl) versetzt. Dadurch wird Europhen regeneriert, kenntlich an dem anfangs grünlichen, später gelblich werdenden Nd. und dem charakteristischen Geruch. (Pharm. Ztg. **39**. 40. Elberfeld.) HEFELMANN.

H. Lauck, *Bestimmung von Mutterkorn in Mehlen und Kleien.* Vf. benutzt seit einigen Jahren die E. HOFFMANN'sche Methode für diesen Zweck. Zur Ausführung derselben übergieſst man 10 g der Probe mit 20—30 ccm Ä., der über Na destilliert ist. Nach Zusatz von 1,2 ccm 5%ig. Schwefelsäure wird die Masse gut durchgeschüttelt und in verschlossenen Gefäſsen 6 Stunden der Ruhe überlassen. Hierauf wird filtriert und mit Ä. ausgewaschen, bis das Filtrat 40 ccm beträgt. Das Filtrat wird mit 1,8 ccm einer gesättigten Lsg. von doppelt kohlensaurem Natron versetzt. Nach tüchtigem Schütteln sondert sich nach wenigen Minuten ein Teil der Fl. am Boden des Cylinders ab, der je nach der Menge des Mutterkorns eine schwach hell- bis stark dunkelviolette Färbung annimmt. Vf. hat nun gefunden, daſs die Dest. des benutzten Ä. über Na notwendig ist, weil damit die Farbenreaktion besser hervortritt. Da ferner das Mutterkorn beim Liegen etwas an Farbstoff verliert, so wird man bei Unters. älterer Mehle und Kleien den Gehalt eher zu niedrig als zu hoch finden. Die HOFFMANN'sche Methode gestattet, $^1/_2$% noch sicher nachzuweisen und mit annähernder Genauigkeit den Gehalt an Mutterkorn bis zu 5% zu schätzen. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 303—5. 24/1. Dahme.) SACHSSE.

Ernest Mailliau, *Über die Analyse der Fette und Öle.* In der Einleitung der Arbeit weist Vf. mit Recht darauf hin, daſs der eigentlichen Unters. der Fette und Öle eine Reinigung u. mehrfache Filtration voranzugehen habe, um störende Nebenreaktionen auszuschalten. Die Reinigung geschieht je nach Umständen durch Auswaschen mit h. W., mit verd. oder konz. A. oder mit 10% 10%ig. NaOH-Lsg. Man gieſst die entstehenden Emulsionen auf eine gesättigte NaCl-Lsg. und bewirkt durch gelindes Erwärmen leicht eine Trennung der beiden Schichten. Bei der Reinigung mittels A. ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, daſs selbst neutrale Öle erhebliche Mengen von A. l., die wieder entfernt werden müssen. Ein allgemeiner Weg hierzu läſst sich leider nicht angeben. Bei Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren muſs man sich mit dem einfachen Filtrieren des Fettes begnügen, bei Cruciferenölen ist die Reinigung mit NaOH-Lsg. nicht angängig, weil organisch gebund. S dadurch gelöst wird. Nach vollendeter Reinigung untersucht man entweder direkt das neutrale Fett oder die daraus hergestellten Fettsäuren, u. zwar direkt nach deren Abscheidung.

Aus der Besprechung der allgemeinen Verff. der Analyse der Fette und Öle seien folgende Originalmethoden Vfs. hervorgehoben: 1. Elaïdinprobe. In ein 10 cm langes und 2,5 cm weites Probierrohr giebt man 20 ccm Öl, setzt 6 Tropfen konz. H_2SO_4 zu, schüttelt eine Minute um u. fügt 9 Tropfen HNO_3 (40° Bé.) hinzu, schüttelt wieder um und setzt das Rohr 5 Minuten in sd. W. ein, worauf man es in W. von 8—10° abkühlt und nach 2 Stunden die Konsistenz und Farbe der M. beobachtet. Die Farbe wird überdies nach jeder einzelnen Operation notiert. — 2. MAUMENÉ's H_2SO_4-Probe. Man wägt 50 g Öl in ein 100 ccm-Erlenmeyer-

kölbchen ein, notiert die Temperatur, fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 von gleicher Temperatur hinzu und rührt eine Minute um. Dann bewegt man ein Thermometer in der oberen Schicht leicht hin und her und notiert das Maximum der Temperatur. Die Anfangstemperatur betrage wenigstens 20°. Um die relative Temperaturerhöhung zu erfahren, notiert Vf. die durch Mischen von 50 g W. und 10 ccm konz. H_2SO_4 von derselben Temperatur wie das Öl erhaltene Temperaturerhöhung und dividiert mit dieser in das Hundertfache der beim Öl erhaltenen Temperaturerhöhung. Bei halbfesten Fetten nimmt man als Anfangstemperatur den 2—3° über dem F. des Fettes liegenden Wärmegrad. — 3. Löslichkeit in absol. A. Das Fett wird im Scheidetrichter 30 Minuten lang mit dem doppelten Gewicht 95%ig. A. geschüttelt und nach Trennung der Schichten ein aliquoter Teil der alkoh. Lsg. bei niedriger Temperatur verdampft. Bei Ölen nimmt man 15° warmen, bei Fetten einen wenige Grade über den F. des Fettes erwärmten A.

Spezielle Verfahren. A. Öle. 1. *Olivenöl.* Charakteristisch: D., Elaïdinprobe, MAUMENÉ'scher Erhitzungsgrad (31—35°), Jodzahl. Nachweis von Erdnufsöl nach RENARD, von Sesamöl nach BAUDOUIN, jedoch unter Verwendung der Fettsäuren, da Öle von Tunis, Algier, Molfetta, Bitonto und selbst aus der Provence zuweilen die Rk. liefern. Zum *Nachweis von Sesamöl* verseift man 15 ccm Öl mit 10 ccm NaOH-Lsg. von 36° Bé. und 10 ccm 12%ig. A. Nach Klärung der Masse fügt man 200 ccm h. W. hinzu, verjagt den A. durch Sd. u. zers. mit 10%ig. H_2SO_4. Die abgeschiedenen Fettsäuren wäscht man mit k. W. und trocknet sie bei 105°, bis sie zu schm. anfangen. Alsdann mischt man sie mit $^1/_2$ Vol. einer k. konz. Lsg. von Zucker in konz. HCl und schüttelt heftig um. — *Nachweis von Baumwollsamenöl nach Verfasser.* 15 ccm Öl werden in einem 250 ccm-Porzellantiegel auf 110° erhitzt und auf das Öl eine Mischung von 10 ccm NaOH-Lsg. von 36° Bé. und 10 ccm 90-gräd. A. gegossen. Nach der Verseifung werden 150 ccm h. W. zugesetzt u. der A. verjagt, die Seife mit 10%ig. H_2SO_4 zersetzt, die Fettsäuren abgehoben, mit k. W. gewaschen, das W. abgezogen und die Fettsäuren in ein 9 cm langes u. 2,5 cm weites Probierglas gebracht; nun werden 15 ccm 95%ig. A. und 2 ccm 3%ig. $AgNO_3$-Lsg. zugefügt und das Rohr vor Licht geschützt in ein 10° warmes Wasserbad eingehängt, bis $^1/_2$ des A. verdampft ist. Darauf werden 10 ccm W. zugegeben u. das Erhitzen wird 5 Min. lang fortgesetzt. Bei Ggw. von Baumwollsamenöl tritt ein Silberspiegel ein. — 2. *Sesamöl.* Versetzt man reines Sesamöl, 10 ccm, unter Schütteln mit 5 Tropfen H_2SO_4 von 53° Bé. und darauf mit 5 Tropfen HNO_3 von 28° Bé., so tritt ein Farbenwechsel von Hellgrün bis Rot ein; Alkali färbt die rotgewordene Mischung gelb, Säuren stellen die Rotfärbung wieder her. Heifsgepreifste technische Sesamöle geben diese Rk. nicht. Zum Nachweis einer Fälschung mit *Ricinusöl* schüttelt man 10 g Sesamöl mit 4 Tropfen konz. H_2SO_4, fügt 1 Tropfen HNO_3 (40° Bé.) hinzu und schüttelt heftig um. Reines Sesamöl schwärzt sich sofort, mit Ricinusöl versetztes bleibt trübe u. gelb. *Ricinusöl* läfst sich in anderen Ölen auch dadurch nachweisen, dafs man das Öl im doppelten Vol. PAe. l. und die Lsg. auf —16° abkühlt. Ricinusöl scheidet sich dann, obwohl sein E. weit tiefer als der anderer Öle liegt, als feste M. ab.

B. Feste Pflanzenfette. *Cocosöl und Palmöl.* Cocosöl l. sich bei 30—31° in 2 Vol. absol. A., Palmöl in 4 Vol. absol. A. Der geringste Zusatz eines fremden pflanzlichen oder tierischen vereitelt die Löslichkeit in den erwähnten Mengen von absol. A. Die Löslichkeit einer Mischung von Cocos- u. Palmöl ist nicht proportional ihrer Zus., verhält sich aber durchaus wie ein bestimmter Körper. Man schüttelt 20 ccm Öl mit 40 ccm 95%ig. A. Diese Vorprobe giebt gewisse Anhaltepunkte. Man entdeckt auf diese Weise die in 95%ig. A. l. Öle, wie Ricinusöl, Harzöl etc. Alsdann fügt man zu 5 ccm neutralisiertem Cocosöl 10 ccm absol. A., erwärmt im Wasserbade auf 31° und schüttelt heftig um. Reines Cocosöl l. sich vollkommen

klar auf, bei Ggw. von anderen Fetten scheiden sich diese ab; auch 20% Palmöl geben noch einen Nd., bei geringerem Palmölgehalt bleibt die M. trübe. Zur Prüfung von Palmöl auf Reinheit verfährt man wie beim Cocosöl, verwendet aber die doppelte Menge von absol. A. Auch zur Prüfung von Cocos- und Palmölkuchen ist das Verfahren geeignet, wenn man das Fett vorher extrahiert hat. — *Kariteöl.* Dasselbe wird im französischen Sudan hauptsächlich aus wilden Akazien u. dem Karite- oder Butterbaum gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest u. dient als Speisefett. F. der Fettsäuren 52,5°. Giebt mit NaOH feste Seifen und läßt sich nach Abscheidung der Harzstoffe zur Kerzenfabrikation verwenden. Verseifungszahl 149 (so niedrig wegen des Harzgehaltes).

C. Feste tierische Fette. Originelles fehlt. — D. Verschiedene Öle. Nur Bekanntes wird kurz erwähnt über Fischöle, Harze, Harzöl und Handelsoleïn. (Pharm. J. Transact. 1893. November-Dezember. Sep. v. Vf. Marseilles. Staatslabor.)

HEFELMANN.

L. Gebek, *Fettextraktionen.* Gebrannter Gips mit Futtermitteln vermischt, hält bei der Fettextraktion Bestandteile zurück, die sonst in den Extrakt übergehen. Die Wirkung des Gipses ist indes keine gleichmäßige, und daher seine Verwendung zur Fettbestimmung nicht geeignet. Knochenkohle liefert ein völlig harzfreies und farbloses, voraussichtlich sehr reines Fett. Da jedoch gleichzeitig auch Fettbestandteile, namentlich freie Fettsäuren, zurückbehalten werden, kann Knochenkohle bei Extraktionen, durch die der Fettgehalt festgestellt werden soll, nicht gebraucht werden. Die zur Weinklärung gebrauchte spanische Erde liefert, wenn sie mit Futtermitteln vermischt wird oder der Ätherextrakt durch ein aus ihr hergestelltes Filter hindurchgeht, ein ziemlich reines, völlig farbloses, klares Fett. Bei einzelnen Futtermitteln kann mit dem gleichen Erfolge wasserhaltiger oder wasserfreier Ä. zur Extraktion benutzt werden, doch liefert jedenfalls für alle Futtermitteln wasserfreier Ä. richtigere Resultate. Ein Vortrocknen der Substanz ist unzweckmäßig, weil bei höherer Temperatur das Fett eine Veränderung erleidet, dann zum Teil von spanischer Erde zurückgehalten und dadurch der Gehalt des Extraktes niedriger gefunden wird.

Die benutzte spanische Erde hatte die folgende prozentische Zus., wobei in der zweiten Querreihe angegeben ist, wieviel von den einzelnen Bestandteilen in HCl löslich war:

H_2O	Glühverlust	SiO_2	$Al_2O_3.Fe_2O_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Cl
6,78	6,82	67,56	11,28	1,04	5,67	0,64	0,23	0,032	0,018
—	—	—	2,66	1,00	4,13	0,19	0,03.		

(Landw. Vers.-Stat. **43**. 193—206. 24/1.) SACHSSE.

Graffenberger, *Vergleichende Milchfettbestimmungen nach den Methoden von Soxhlet, Schmidt u. Bondzynski, Gottlieb, Gerber u. Demichel.* Alle geprüften Methoden gaben einen geringeren Fettgehalt, als die aräometrische Methode von SOXHLET, deren Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Methode bewiesen ist. Der größte Fehler bei den Bestimmungen nach SCHMIDT ist —0,08, die größte Abweichung bei GOTTLIEB ebenfalls —0,08. Bei GERBER und DEMICHEL dagegen ergeben sich ganz bedeutend größere Differenzen, und zwar für die GERBER'schen Bestimmungen —0,23 und für DEMICHEL —0,17. Man hat also in der SCHMIDT oder GOTTLIEB'schen Methode die besten, in der GERBER'schen Methode die schlechteste dieser vier Bestimmungsarten. Die Methoden von SCHMIDT und GOTTLIEB können wohl als gleichwertig in bezug auf die Genauigkeit ihrer Resultate angesehen werden, jedoch giebt Vf. der SCHMIDT'schen Methode wegen der Schnelligkeit der Ausführung den Vorzug. Bei SCHMIDT kann nämlich die Ätherfettschicht nach ½ Stunde, bei GOTTLIEB soll sie dagegen erst nach einem Tage, frühestens aber nach 5—6 Stdn. abgelesen werden. GERBER und DEMICHEL's Verf. können dagegen, obwohl sie eine

wesentliche Verbesserung des alten MARCHAND'schen Laktobutyrometers darstellen, nicht als exakte Methoden, sondern nur zur Anstellung orientierender Vorversuche empfohlen werden. (Landw. Vers.-Stat. **43**. 247—52. 24/1.) SACHSSE.

Versuche *über Fettbestimmung in saurer u. geronnener Milch nach verschiedenen Verfahren.* Veranlassung zu dieser Unters. gab dem Milchwirtsch. Inst. Proskau der Umstand, daſs die von auswärts eingesandten Milchproben im Sommer fast stets im geronnenen oder doch schon sauren Zustand ankommen. Aus dem gleichen Grunde wurde bereits früher die Anwendbarkeit des SOXHLET'schen Verf. für diesen Fall einer Prüfung unterzogen. Es hält bekanntlich bei demselben, sobald fettarme, z. B. Zentrifugenmilch, zur Unters. gelangt, sehr schwer, die Ätherfettlsg. in der nötigen Menge zu gewinnen, desgleichen ist nach dem ADAMS'schen Verf. bei sehr fettarmer Milch eine vollständige Extraktion schwer zu erreichen, wozu dann noch bei saurer Milch als Fehlerquelle die Löslichkeit der Milchsäure in Ä. oder, wenn die Säure durch einen Überschuſs von Alkali abgestumpft wird, die Gefahr der Verseifung des Milchfettes beim Eintrocknen mit in Betracht kommt. Es wurden aus diesen Gründen auch einige der neuesten gewichtsanalytischen Verff., namentlich das von GOTTLIEB und SCHMIDT (**91**. II. 777), ferner dasjenige von VIZERN (**90**. II. 1034) auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Das Ergebnis fiel zu Gunsten des GOTTLIEB'schen Verfahrens aus, welches mit der Modifikation, daſs die geronnene Milch vor der Extraktion mit Kalilauge verflüssigt wurde, vollständig genaue Resultate gab.

Rahmbestimmungsversuche nach dem THÖRNER'schen Verf. unter Anwendung von verschiedenen Abänderungen zeigten, daſs dieses Verf., ebenso wie das ältere von FJÖRD, sich nicht eignet, zur direkten Fettbestimmung in der Milch herangezogen zu werden. (Molk.-Ztg. 1893. Nr. 32; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 216 bis 217. Milchw. Inst. Proskau.) PROSKAUER.

Wilh. Thörner, *Über einige kleine Verbesserungen am Milchwertmesser* (**92**. II. 429. 539). Die zuerst vom Vf. angewandten Skalenröhrchen besaſsen einige Nachteile, u. a. nahm bei der geringen Menge des vorhandenen Butterfettes und bei der Weite der Röhrchen das abgeschiedene Fett nicht immer eine volle Schicht ein. Um bei Magermilchuntersuchungen diesen Fehler auszuschalten, wurden die alten Zentrifugierröhrchen in der Weise abgeändert, daſs unter Beibehaltung der Volumverhältnisse nur das Skalenrohr so weit verengt wurde, daſs noch ein bequemes Einfüllen der Milch und Chemikalien, wie auch leichtes Reinigen der Röhrchen möglich war. Diese *„Milchwertmesserröhrchen für Magermilch"*, bei denen das Skalenrohr bis 3% Fett reicht, u. die einzelnen 0,1% Fett anzeigenden Intervalle eine Gröſse von mehr als 1 mm besitzen, gestatten ein genaues Ablesen des Fettgehaltes bis auf 0,05%. Vf. zeigt die Genauigkeit der Skalaeinteilung an gewichtsanalytisch u. mittels der Wertmesserröhrchen erhaltenen Resultaten. Daneben kommen auch Röhrchen für Vollmilch bis 5% Skalateilung vor. (Milch-Ztg. **23**. 25—26. Osnabrück.) PROSKAUER.

Konservierung *der Milch mit Fluornatrium behufs Fettbestimmung.* Fluornatrium, weniger Fluorkalium, eignet sich für den genannten Zweck sehr gut. 0,1 g vermag 100 ccm Milch 3—5 Tage lang vor dem Gerinnen zu schützen. Die Genauigkeit der Resultate wird durch diesen Zusatz so gut wie gar nicht beeinfluſst. (Ber. Milchw. Inst. Proskau. Molk.-Ztg. 1893. Nr. 32; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 219.) PROSKAUER.

Meillère, *Bestimmung der unlöslichen und festen Fettsäuren.* Um die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der unl. und festen Fettsäuren, welche den verschiedenen dabei gewöhnlich geübten Operationen anhängen, zu beseitigen, benutzt Vf. folgendes Verf. Das Fett konserviert man für die nachträglichen Bestimmungen, indem man es unter Quecksilber aufbewahrt. 2 ccm des Fettes werden mit Hilfe eines GAY-

Lussac'schen Thermoregulators in Wägekölbchen bei 70° eine Stunde lang erwärmt, hierauf gewogen u. mit 5 ccm 10%ig. alkoh. Kalilauge bei 70° verseift. Die Seife l. man in 250 ccm sd. dest. W., bringt die Lsg. in einen 2 l-Kolben, füllt sie auf 2 l auf u. fügt 5 ccm sirupöse Phosphorsäure hinzu. Man läfst die abgeschiedenen Fettsäuren erstarren, filtriert sie mittels eines kleinen Berzeliusfilters und trocknet sie in 4 cm weiten und 7 cm langen gewogenen Röhren von böhmischem Glase wiedere bei 70° bis zur Gewichtskonstanz. Die Fettsäuren können in den Röhren tagelang verweilen, ohne an Gewicht abzunehmen. Butter liefert im Mittel 87,7% feste Fettsäuren bei 70° C. Die abfiltrierte Lsg. kann man noch destillieren, um die flüchtigen Fettsäuren zu erhalten. Empfehlenswert ist, die Lsg. zunächst zu neutralisieren, auf 110 ccm einzuengen, dann mit Säure wieder zu übersättigen und 100 ccm Destillat aufzufangen. Letzteres wird mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge titriert; 1 g Butter erfordert 6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. (J. Pharm. Chim. **29**. [5.] 60—62. 15/1.) Proskauer.

Technische Chemie.

Edmund Jensch, *Die Verbindungsform des in den abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels.* Es sind die Ansichten in der Technik sehr geteilt, wie weit das Abrösten des Schwefels der Zinkblende erfolgen mufs, damit die Verluste durch Verflüchtigung von Zink verringert werden. Der Vf. wollte prüfen, in welcher Verbindungsform sich der in dem Röstgut verbliebene Schwefel befindet, um danach beurteilen zu können, welchen Höchstgehalt an sulfidischem Schwefel man der gerösteten Blende lassen kann, ohne eine Verminderung der Zinkausbeute befürchten zu müssen. Es wurde deshalb das fein verriebene Röstgut von Blenden aus Oberschlesien, Schweden, Erzgebirge und Steiermark zur Oxydation der Sulfite mit W. und etwas Wasserstoffsuperoxyd behandelt, und darauf wurden die Sulfate von Ca, Mg, Fe, Pb, Zn und Mn durch eine mit Essigsäure versetzte Lsg. von Ammoniumacetat ausgezogen. Das Blei- und Zinkoxyd wurde zuerst mit verd. Natronlauge u. darauf mit NH_3 gelöst, und im Rückstande wurden Schwefel, Zink und Eisen bestimmt. Es ergab sich, dafs das Zink $^1/_7$—$^1/_{13}$ des Schwefels in Anspruch nahm, der Rest des Schwefels aber an Eisen als FeS gebunden war. Es genügt hiernach ein Abrösten des Schwefels aus eisenreichen Blenden auf 2%, da dann alles Schwefelzink in Oxyd verwandelt ist. Das Schwefeleisen, welches dabei zurückbleibt, übt wahrscheinlich keine stärkere zerstörende Wirkung auf die Destillationsgefäfse, als das daraus gebildete Eisenoxyd. (Z. angew. Ch. 1894. 50—52. 15/1.) Bodländer.

Scheurer-Kestner, *Chemische Wirkung des Abrastols auf den Wein.* Das Calciumnaphtylsulfat wurde von Dujardin-Beaumetz und Stackler auf seine therapeutische Verwendbarkeit geprüft. Derselbe Körper, den die eben Genannten als *Asaprol* bezeichnen, wurde dann von Ivar-Bang unter der abweichenden Bezeichnung *Abrastol* in die Weinbehandlung eingeführt. Das Mittel hat sich hier zur Klärung und Konservierung des Weines bewährt und ist geeignet, den Gips zu ersetzen. Man hat indes die Befürchtung ausgesprochen, dafs in dem abrastolierten Weine Zerss. eintreten könnten, durch die freie Schwefelsäure entstehen würde. Vf. hat diese Befürchtung experimentell geprüft und ihre Grundlosigkeit dargethan. Abrastolierter Wein enthält keine Spur freier Schwefelsäure, auch verhindert die Ggw. des Abrastols in keiner Weise den Nachweis fremder, dem Weine zugesetzter Stoffe. (C. r. **118**. 74—76. [8/1.*].) Sachsse.

H. Wefers Bettink und **B. Sjollema**, *Hafermalz.* Seit einiger Zeit kommen besonders aus Amerika zu hohem Preis sog. Hafermalze („Hornby's mit Dampf gekochtes Hafermalz" u. a.) in den Handel, deren hoher Nährwert angepriesen wird.

Vff. untersuchten eine Anzahl dieser Produkte, fanden aber, daſs dieselben ihren chem. und physikalischen Eigenschaften nach nichts sind wie Hafermehl. Die amerikanischen Präparate scheinen einer trocknen Hitze von ca. 100° ausgesetzt gewesen zu sein, wodurch eine teilweise Formveränderung der Stärkekörner bewirkt wurde. Von einem „Malz" kann aber keine Rede sein, da in dem wss. Auszug Zucker mit Sicherheit überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Die ziemlich übereinstimmende Zus. dieser Hafermehle war beiläufig ca. 10% W., ca. 15% Eiweiſsstoffe, ca. 6% Fett, ca. 66% Stärkemehl, ca. 1,7% Asche. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 4—8. 19/1. Utrecht.)

MUHLERT.

H. Elion, *Über eine teilweise Zersetzung des Bieres, der Bierwürze und des Hopfens durch Kochen und ihre Beziehung zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure und zu dem Nachweis der schwefligen Säure.* Unter den Bestimmungsmethoden der Kohlensäure im Biere nimmt die von LANGER und SCHULTZE verbesserte SCHWACKHÖFER'sche Methode den ersten Rang ein. Nach dieser wird das Bier in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben gekocht, das Kohlensäuregas mittels eines von CO_2 gereinigten Luftstromes in die Absorptionsgefäſse geführt u. die Gewichtszunahme der letzteren bestimmt. Nach SCHWACKHÖFER wird einige Minuten gekocht, nach LANGER und SCHULTZE dagegen während des ganzen Durchleitens der Luft, da nach den Beobachtungen letzterer selbst bei sehr langem Kochen ein vollständiges Austreiben der Kohlensäure aus dem Biere sehr schwierig ist.

Vf. fand nun, daſs die fernere Entwicklung kleiner Mengen von CO_2 beim längeren Kochen des Bieres in einer langsamen Zers. gewisser Bestandteile (Proteïnkörper) seinen Grund hat. Das gleiche wurde beim Kochen von gehopfter und nicht gehopfter Bierwürze und von Hopfen für sich mit W. beobachtet. Neben CO_2 entwickelten sich aber auch in allen Fällen kleine Mengen eines flüchtigen, schwefelhaltigen Körpers, der nach seinem Verhalten zu Bleiacetat u. Kadmiumsalz Schwefelwasserstoff war. Die Ggw. dieses Körpers muſs natürlich den Nachweis geringer Mengen von schwefliger Säure im Biere oder im Hopfen erschweren.

Zum Nachweis der Entwicklung von H_2S verband Vf. eine U-förmige Röhre, in welcher sich Bleipapier oder Kadmiumpapier befand, einerseits mit dem oberen Teil des Rückfluſskühlers, andererseits zum Schutze gegen die äuſsere Luft mit einem Kalilag. enthaltenden Kugelapparate und fand, daſs selbst bei länger als einen Tag währendem Kochen von Bier etc. die mittels reiner Luft durch die Uröhre streichenden Gase das Bleipapier färbten. Das gleiche wurde hinsichtlich der Entwicklung von CO_2 durch Einschalten von Barytwasser (Fällung von $BaCO_3$) beobachtet. Um zu untersuchen, ob die von der Zers. herrührende Kohlensäure nicht einen merklichen Einfluſs auf die Gesamtkohlensäuremenge des Bieres habe, befreite Vf. Bier von der gelösten Kohlensäure durch Erwärmen im luftverdünnten Raum (30 mm Druck) auf 39° und bestimmte die sich dann noch beim Kochen in verschiedenen Zeiträumen entwickelnde Kohlensäure. Hierbei wurden bei ca. 200 ccm Bier gefunden: Nach 3 Minuten 1,7 mg CO_2, nach 30 Min. 2,0 mg; nach 60 Min. 3,6 mg; nach 60 Min. 3,0 mg, nach 60 Min. 4,1 mg.

200 g gleichbehandelte gehopfte Würze ergaben nach 1,5 Stunde 5,3 mg CO_2, also ein fast gleiches Verhalten wie Bier.

Hieraus ergiebt sich, daſs die beim Kochen durch Zers. sich entwickelnde Kohlensäure keinen merklichen Einfluſs auf das Gewicht der Kohlensäure hat, wenn die Zeit des Kochens nicht übertrieben wird.

Besondere Verss. zeigten, daſs ein Kochen von 5—10 Min. zum Austreiben der Kohlensäure aus der Fl. genügt.

Der vom Vf. angewandte Apparat bestand aus einem mit doppelt durchbohrten Stopfen versehenen Kolben zur Aufnahme des von CO_2 befreiten Bieres. In der einen Bohrung war eine bis fast an den Boden gehende knieförmig gebogene Glas-

röhre zum Durchleiten reiner Luft angebracht. In die andere Bohrung war ein SOXHLET'scher Kühler eingeschoben, mit dessen oberem Teile in der Reihenfolge ein Kugelapparat mit konz. Schwefelsäure, ein Kugelapparat mit Kalilsg., eine U-Röhre zu $^2/_3$ mit Natronkalk u. $^1/_3$ mit Chlorcalcium gefüllt, ein Kugelapparat mit H_2SO_4 (letztere drei Absorptionsgefäfse zur Wägung bestimmt), eine weitere Röhre mit konz. H_2SO_4 und schliefslich eine als Aspirator wirkende Flasche in Verbindung standen. Letztere hatte aufserdem noch den Zweck, einen zu starken Druck in dem ganzen Apparate zu verhindern. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 255—61. [September 1893.] Rotterdam. Lab. d. Brauer-Ges. Heineken.) WACHTER.

E. Grandmougin, *Übersicht der in den letzten Jahren in der Färbereiindustrie gemachten Fortschritte.* I. Einleitung und Allgemeines. Für die Wertbestimmung von neuen Farbstoffen können kaum allgemeine Normen gegeben werden. Zu berücksichtigen ist, welchem Zweck der Farbstoff dienen soll, und welchen bisher hierfür angewandten Farbstoff er ersetzen soll. Um die Belichtungsprobe abzukürzen, hat PERGER (Mitt. k. k. Gew.-Mus. 1891. 153) App. konstruiert, vermittels deren elektr. Bogenlicht durch Linsen auf einzelne Punkte des Gewebes konz. wird. Zur Beurteilung der Lichtechtheit genügen dann schon ca. 20 Stunden. Die Widerstandsfähigkeit von geätztem oder gebeiztem Gewebe soll nach ALBERT SCHEURER dynamometrisch bestimmt nicht aber nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben werden. Die Erkennung von Farbstoffen auf der Faser ist sehr schwierig, in vielen Fällen ganz unmöglich. Für die quantitative Analyse von Farbstoffen kommt in der Praxis nur das vergleichende Ausfärben oder Drucken in Betracht. Über die Theorie der Färbungserscheinungen ist man noch immer im Unklaren. Eine neue Theorie von WITT betrachtet die Färbung als eine Auflösung des Farbstoffes in der Substanz der Faser.

II. Die Gespinnstfasern. — Animalisation der pflanzlichen Fasern. Zu erwähnen ist hier die künstliche Seide von Chardonnet, erhalten durch Nitrierung und Entnitrierung von Cellulose. Näheres ist darüber bis jetzt nicht bekannt. Sehr interessant sind die Resultate, welche VIGNON durch Amidierung der Baumwolle erhielt. Dieselbe nähert sich dadurch dem Charakter der Wolle. — Untersuchungen über die verschiedenen Fasern. Das Verfilzen der Wolle beruht nach LOEBNER nicht, wie man bisher annahm, auf ein Ineinandergreifen der Schuppen, sondern auf dem Bestreben der veredelten Wolle, ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen, d. h. sich gegen ihre Wurzel hin zu verkürzen. Derselbe empfiehlt auch, nicht mit Soda oder Seife, sondern mit Säure zu walken. Eines zunehmenden Verbrauches erfreut sich die wilde Seide, besonders seit die Methoden zu ihrer Veredelung verbessert sind. — Chemische Untersuchung der Fasern. Über die Oxycellulose von WITZ hat NASTJUKOFF Unterss. angestellt. Es scheint danach, dafs ihr die Formel $C_6H_{10}O_6$ zukommt, und dafs sie Keton- oder Aldehydgruppen enthält. KNECHT hat Wolle in verd. Schwefels. aufgelöst und gefunden, dafs die Lsg. Farbstoffe fällt, was er der Anwesenheit der sog. Lanuginsäure zuschreibt (41,63% C, 7,31% H, 16,26% N, 3,35% S, 31,44% O). Das von VIGNON aus der Seide isolierte Fibroin (48,3% C, 6,5% H, 19,2% H, 26% O) erwies sich als linksdrehend. Das Carbonisieren der Wolle durch Chlormagnesium oder Chloraluminium beruht nach BREINL und HANOFSKY auf Zerfall derselben in Oxyd und freie HCl. Die Temperatur soll 140—150° nicht überschreiten und dafür gesorgt werden, dafs sich keine Fl. auf den Fasern oder Geweben niederschlägt. Nach LOEBNER ist das Carbonisieren immer eine grausame Behandlung der Wolle und mikroskopisch zu erkennen. (Mon. scient. [4.] **8**. I. 25—33. Jan.) MUHLERT.

George Balagny, *Direkte Negativ-Reproduktion.* Eine Umkehrung der gewöhnlichen Bilder erhält man nach JANSSEN (1880) durch verlängerte Belichtung; es ent-

steht zuerst ein latentes, negatives Bild, dann ein neutraler Zustand, wobei das Bild verschwindet, und beim Entwickeln eine gleichmäfsige dunkle Färbung der Schicht stattfindet, darauf ein latentes positives Bild u. endlich ein neuer neutraler Zustand. Man kann nach dieser Methode zuweilen, aber nicht mit Sicherheit gute Resultate erzielen und direkt aus einem Negativ ein anderes erzeugen. Dabei mufs man Platten mit sehr geringer Empfindlichkeit und einen langsam wirkenden Entwickler anwenden. Ein gutes kräftiges Negativ wird etwa 30 Min. im Sonnenlichte kopiert, und das Bild wird entwickelt. Als Entwickler dient eine Lsg. von 250 g Natriumsulfit u. 15 g Hydrochinon in 1 l W., zu je 150 ccm setzt man 10 ccm einer 10%ig. Bromkaliumlsg. und 50 ccm einer 25%ig. Natriumcarbonatlsg. — Weit besser ist das Verf. mit Dichromat, bei welchem man aus einem schwachen ein kräftiges Negativ erhalten kann. Bei diesem Verfahren wird eine Bromsilber-Gelatineplatte in 3%iger Kaliumdichromatlsg., die vor dem Gebrauch mit 5% 40%ig. A. versetzt wird, gebadet und getrocknet; man belichtet 10—30 Minuten im Kopierrahmen unter einem Negativ, bis ein sehr zartes Positiv entsteht, im zerstreuten Tageslicht u. entwickelt mit reinem W., das mehrmals erneuert wird. Durch die erste Belichtung wird die Chromgelatine an den Stellen, welche im angewandten Negativ klar waren, unl. gemacht, u. das darin eingeschlossene Bromsilber wird gegen die Einw. des Entwicklers nach der zweiten Belichtung geschützt. Die vor Licht geschützten Stellen sind unverändert geblieben und haben in den Halbtönen nur zum Teil ihre Löslichkeit verloren. Nachdem durch das Waschen mit W. das l. Chromat entfernt ist, setzt man die Platte dem zerstreuten Tageslicht aus und entwickelt mit Kaliumoxalat u. Eisenvitriol, wobei sich nur die durch die dunklen Stellen des ersten Negativs vor der ersten Lichteinwirkung geschützten Stellen schwärzen. Das neue Negativ kann man länger entwickeln, als das ursprüngliche, u. erhält dadurch ein Negativ, das kräftiger ist als das Original. Man fixiert am besten mit Cyankaliumlsg. (Paris. Gauthier-Villars 1893; Phot. Arch. **35**. 1—3. 20—24.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Neue Fixiersalze. Methylamin* löst Chlorsilber: seine Verwendung in der Photographie würde indessen keine Vorteile vor der des NH_3 bieten. Nach Versuchen von VALENTA ist die Löslichkeit von Chlorsilber in *Thiosinaminlösungen* und *Fixiernatronlösungen* von gleicher Konzentration gleich grofs. In *Rhodanaluminium* von 19° Bé. ist AgCl sll.; beim Zusatz von W. zu einer konz. Chlorsilberlsg. fällt Chlorsilber aus; A. bewirkt keine Fällung von Chlorsilber, sondern bringt im Gegenteil den durch W. hervorgerufenen Nd. wieder zum Verschwinden. Die meisten Salzlösungen fällen das Rhodansilber aus der Lsg. von Chlorsilber in Rhodanaluminium, Oxalsäure bewirkt keine Fällung. *Rhodanammonium* und der isomere *Sulfoharnstoff* lösen in konz. Lsg. Chlorsilber ziemlich gleich stark auf. Das Chlorsilber wird aber aus der Rhodanammoniumlsg. durch Wasserzusatz ausgefällt, aus der Sulfoharnstoff enthaltenden Lsg. nicht. Die bei der Bildung von Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium als Nebenprodd. entstehenden Cyanamid und sulfocyansaures Guanidin lösen Chlorsilber nicht. Das durch Mischung von CS_2 mit einer alkoh. Lsg. von Ätznatron entstehende *Natriumxanthogenat*, $CS{<}^{SNa}_{OC_2H_5}$, l. Chlor- und Bromsilber; unl. sind beide dagegen in sulfocarbonsaurem Natron, das bei Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf CS_2 entsteht. (Phot. Arch. **35**. 17—20. 16/1.) BODLÄNDER.

Patente.

Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft, Hamburg, *Darstellung von sulfosauren Alkalisalzen aus Phenylxylyläthan und dessen Isomeren und Homologen.* Phenylxylyläthan und dessen Isomere und Homologe oder die diese Körper enthaltenden Rückstände von zuvor mit konz. Schwefelsäure gewaschenen Rohbenzolen vom K. 130—170° werden mit einem aus gleichen Teilen konz. und rauchender Schwefelsäure bestehenden Säuregemisch bei 100° nicht übersteigender Temperatur digeriert:

$$C_6H_3(SO_3H)_2—CH_2—CH_2—C_6H_3(CH_3)_2.$$

Die Alkalisalze der in üblicher Weise abgeschiedenen Sulfosäuren sind im W. äufserst ll.; deren konz. wss. Lsgg. besitzen in hervorragendem Mafse die Eigenschaft, Teeröle, Kresole und Homologe desselben zu l., und sollen deshalb zur Herstellung von Desinfektionsmitteln dienen. (Patentbl. **14**. 1196. DRP. 72101. 27/2. 92.)

Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, *Darstellung von Piperaxin.* Das Verf. besteht darin, dafs die Piperazinderivate des Benzols, Toluols, Xylols oder Naphtalins, deren Sulfosäuren, Oxy- oder Amidoderivate der Hydrolyse durch Oxydation in neutraler oder saurer Lsg. anstatt durch die nach dem Hauptpatent und den Zusatzpatenten anwendbaren Hydrolysierungsmittel unterworfen werden. Am besten eignet sich hierzu Natriumdichromat. (Patentbl. **14**. 1155. DRP. 71576. 4/3. 93. — III. Zus.-Pat. zu 60547. 14/9. 90.; C. **92**. I. 360 und II. Zus.-Pat. zu 65347; C. **93**. I. 408.)

M. Freund, Berlin, *Darstellung von Estern des Narceïns.* Das Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, enthält, wie der Erfinder festgestellt hat, eine Carboxylgruppe, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch Alkyle substituiert werden kann. Die Ester entstehen durch Behandlung des Narceïns oder des mit demselben identischen und aus dem Narkotin erhältlichen sogen. Pseudonarceïn mit Alkoholen u. einem die Esterifikation begünstigenden Agens, z. B. Chlorwasserstoff. An Stelle des Narceïns, bezw. Pseudonarceïns können auch ihre Salze mit Basen verwendet werden. Das Chlorhydrat des Narceïnmethylesters, $C_{23}H_{26}NO_8.CH_3.HCl$, krystallisiert aus W. in rechtwinkeligen Tafeln vom F. 150—151°; die entsprechende Äthylverb. schm. bei 205—206°. In derselben Weise wie Narceïn verhält sich das aus Narkotin herstellbare Homonarceïn, $C_{24}H_{29}NO_8$ (= Homo-ψ-narceïn). Die Präparate sollen als Arzneimittel Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 1156. DRP. 71797. 28/2. 93.)

C. Seybold und **F. Heeder**, Wülfrath, *Aufschliefsung von natürlichen oder künstlichen Phosphaten.* Das Verf. besteht im allgemeinen darin, dafs man über die mit W. nur angefeuchteten Rohphosphate Kohlensäure, event. noch Wasserdampf bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur leitet; je nach der Dauer der Einw. erhält man entweder Präzipitat oder Superphosphat:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2(PO_4CaH),$$
$$2(PO_4CaH) + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + (PO_4)_2CaH_4.$$

Nach diesem Verf. lassen sich auch Alkalicalciumphosphate, z. B. $(PO_4)_2.Ca_2HK$ und $(PO_4)_2.CaH_2K_2$, erhalten, indem dann nur den angefeuchteten Phosphaten eine entsprechende Menge von kohlensaurem Kali oder Natron oder ein Alkalimagnesium- oder -calciumcarbonat zugesetzt zu werden braucht. Werden die aufzuschliefsenden Phosphate anstatt mit W., mit den Fll, welche beim Behandeln von stickstoffhaltigen tierischen Abfällen (wie Haare, Hufe, Leder-, Woll- und Schlachthausabfälle) mit Alkalien resultieren, befeuchtet, so erhält man direkt einen stickstoffhaltigen Dünger. (Patentbl. **15**. 4. DRP. 72171. 9/11. 92.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Darstellung einer resorbierbaren organischen Eisenverbindung.* Man l. Eiweifs in kaltem, destilliertem Wasser, setzt gelöste weinsaure Alkali- und Eisensalze, sowie Natronlauge hinzu u. erwärmt längere Zeit. Nach dem Erkalten versetzt man die Lsg. mit 25%ig. Weinsäure, wodurch das gebildete Eisenalbuminderivat, getrennt von fremden Salzen, ausfällt. (Patentbl. **14**. 1197. DRP. 72168. 14/10. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 6. Februar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. **Nr. 9.** **28. Februar.**

Apparate.

Gerhard Lange, *Die Anwendung der Zentrifuge im Laboratorium.* Die vom Vf. (**92**. II. 561) beschriebene Viktoriazentrifuge von WALTON LAIDLAW & Co., Glasgow (Preis 500 Mark) wurde mit gutem Erfolge benutzt zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch u. Milchprodukten, zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Fetten, Seifen, des Unverseifbaren in Schmierölen und dergl., zur Untersuchung von Harn, W., Wein, Bier, bei Trübungen, Ndd., suspendierten Stoffen etc., zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettgehaltes in Butter, Fetten aller Art u. Ölen, zum schnellen Absetzen bei Fällungsanalysen, z. B. Eiweifs im Harn, Schwefelsäure, zu bakteriologischen und mikr. Unterss. aller Art, sowie zum Trennen von Flüssigkeitsmengen nach Ausschüttlungen, z. B. solchen mit Chlf., Amylalkohol und dergl. (Z. angew. Ch. 1894. 64—66. Hannoverscher Bezirksverein [4/11.* 93.] 15/1.) BODL.

F. W. Morse, *Ein Trockenschrank zum Trocknen im Wasserstoffstrome bei der Temperatur des siedenden Wassers.* (Fig. 39.) Ein cylindrisches Kupfergefäfs von 7 Zoll innerem Durchmesser und 9 Zoll Höhe hat doppelte Wand und Boden von 1 Zoll Abstand. Die Wasserzufuhr erfolgt durch das Wasserstandsrohr *W*, der Dampf entweicht durch *S*. Der Wasserstoff tritt durch das Rohr *G* ein, welches in dem mit W. gefüllten Zwischenraum in die Höhe steigt und in der Nähe des Deckels in das Innere des Trockenschranks mündet. Hierdurch wird der in den Trockenschrank eintretende Wasserstoff vorgewärmt; er entweicht am Boden des Trockenschranks durch eine in der Figur nicht gezeichnete Öffnung. Die Dichtung des Deckels *C* erfolgt durch Quecksilber, *M*, welches in die lakierte Rinne *T T'* gegossen wird. In den Trockenschrank kann man ein Gefäfs mit H_2SO_4 stellen, die Innenwände können zur Vermehrung der Strahlung geschwärzt werden. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 709—10. New-Hampshire Exp.-Station.) BODLÄNDER.

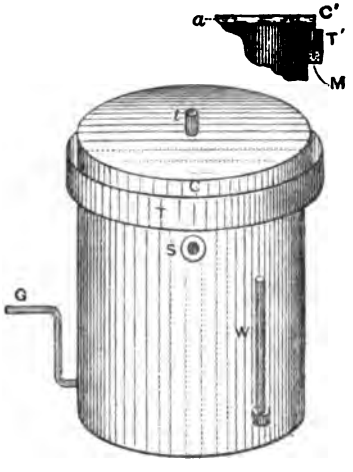


Fig. 39.

J. Walter, *Kühler für Laboratorien.* Die nebenstehende Abbildung (Fig. 40) zeigt den Durchschnitt durch einen sternförmigen Kühler in Metall, welcher nur eine Längslötung hat. Dieser Kühler wird von der zu kühlenden Fl. umspült; er ist unten geschlossen, oben tritt das Kühlwasser durch die Löcher *t* ein und durch das durchgehende Rohr *f* oben wieder aus. — Ein anderer Kühler aus Metall, welcher

leichter herzustellen ist u. nicht gelötet zu werden braucht, ist in Fig. 40 abgebildet. Derselbe wird aus einem Kupferrohr von 3 mm äufserem und 2 mm innerem Durchmesser derart gebogen, dafs man zuerst die untere Schlinge über ein Glasrohr biegt, dann den Teil *NB* in eine Glasröhre steckt und den längeren Teil des Metallröhrchens um diese Glasröhre in Spiralen wickelt. Bis auf das Biegen der ersten Schlinge, bei welcher das Rohr leicht bricht, ist die Herstellung nicht schwer; um das Brechen zu vermeiden, empfiehlt Vf., das Rohr mit Harz oder Schellack, welche nachher entfernt werden, auszufüllen. Das W. strömt bei *A* ein und bei *B* wieder aus, in den passenden Hals eines Kolbens eingehängt, wirkt das Kühlröhrchen für sich als Rückflufskühler, ist der Hals zu eng oder zu weit, so wird das Röhrchen mit dem Mantel *D* mittels durchbohrten Korkes aufgesetzt. Die Verwendung bei Destillationen erläutert Fig. 41, der Mantel *D* braucht dabei oben nicht verschlossen zu werden, falls die Öffnung bei *m* eng genug ist um, ein Strömen der Luft zu verhindern. (J. pr. Chem. **49**. 44—48. 4/1. [Dezember 1893] Basel.) Fromm.

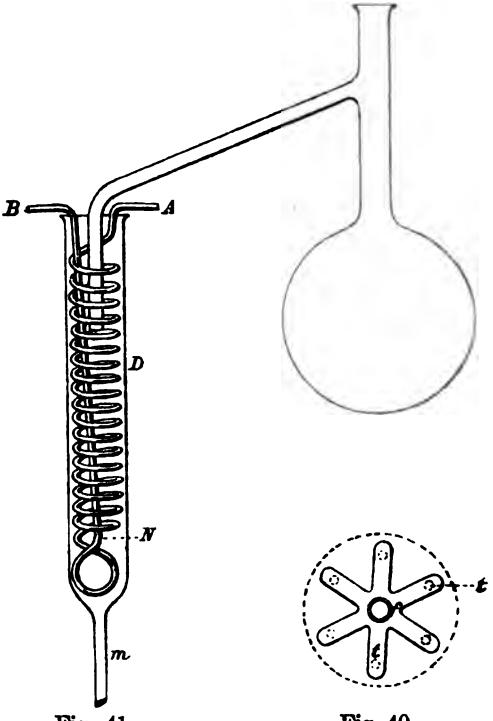


Fig. 41.

Fig. 40.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Nourrisson, *Das Minimum der elektromotorischen Kraft, die zur Elektrolyse gelöster Alkalisalze nötig ist.* Vf. geht zur Berechnung dieses Minimums von den Angaben der Thermochemie aus. Für das Chlornatrium hat man z. B. die folgenden Rkk. für Zers. und Bildung:

1. $NaCl = Na + Cl$ mit Absorption von . . . . . 96,4 Cal.
2. $H_2O = H_2 + O$ mit Absorption von . . . . . 68,4 Cal.
3. $Na + O + H + aq. = NaOH$ gel. mit Entwicklung von . . . 111,8 Cal.
4. Bildung von Sauerstoffverbb. des Chlors mit Entw. von . . . . 6 Cal.

Die Summe von 1. und 2. ist 164,8, die von 3. und 4. ist 117,8, die Differenz beider Summen folglich 47 Cal. Der elektrische Strom mufs also eine 47 Cal. entsprechende Arbeit leisten, um 1 Äq. NaCl zu elektrolysieren, sobald er nur die Elektrolyse und keine andere Arbeit zu leisten hat. Die elektromotorische Kraft würde somit $\frac{47}{23,2} = 2,02$ Volt für das NaCl sein. Für NaBr ergiebt sich in gleicher Weise 40,6 Cal. und 1,75 Volt und für NaJ 26,9 Cal. und 1,16 Volt. Zur Zers. des

Na-Sulfats sind, in ähnlicher Weise berechnet, 2,15 Volt, u. zur Zers. des Na-Nitrats und Chlorats 2,07 Volt nötig.

Unters. man die Salze des Kaliums, so findet man, daſs die Resultate ähnlich sind, wie sich schon aus der bekannten Thatsache ergiebt, daſs die Differenz zwischen den Bildungswärmen von Chlorkalium und Kali dieselbe ist, wie zwischen den Bildungswärmen derselben Na-Verbb. Dasselbe gilt auch für alle anderen Salze der Alkalisalze, und die zu leistende Arbeit ist für die Elektrolyse aller Salze derselben Säure konstant. Man kann also den Satz aussprechen: Das Minimum der elektromotorischen Kraft, die zur Zers. eines gel. Alkalisalzes nötig ist, ist konstant einerseits für alle Oxysalze, andererseits für alle Haloidsalze, die von derselben Säure abstammen. Die Resultate der Verss. bestätigten diesen Satz:

	Chloride.	Bromide.	Jodide.	Sulfate.	Nitrate.	Chlorate.
Kalium	1,97	1,74	1,15	2,40	2,32	2,45
Natrium	2,10	1,71	1,19	2,40	2,36	2,42
Lithium	2,01	—	—	2,43	2,45	—
Calcium	1,95	1,71	1,16	—	2,28	—
Barium	1,94	1,72	1,17	—	2,37	2,48
Ammonium	1,83	1,46	—	2,29	—	—
Berechnet	2,02	1,75	1,16	2,15	2,07	2,07

Diese Zahlen, die Volts bezeichnen, sind nicht absolut, aber wenigstens unter einander vergleichbar. (C. r. **118**. 189—92. [22/1.].) SACHSSE.

R. Nasini, *Molekularrefraktion für Strahlen von unendlich groſser Wellenlänge* Vf. diskutiert die von LANDOLT und JAHN (**92**. II. 817) erhaltenen Resultate. Er hebt hervor, wie es, da man endlich einen praktischen Weg gefunden hat, um den Refraktionsexponenten bezüglich eines Strahles von unendlich groſser Wellenlänge zu bestimmen, ersichtlich ist, daſs das Brechungsvermögen als eine bedeutend mehr konstitutive Eigenschaft erscheint, als nach den gewöhnlichen Refraktionsexponenten. Gewisse Regeln bewähren sich zum Teil nicht besser, zum Teil ganz und gar nicht; dieses ist im Einklang mit dem, was der Vf. immer behauptet hat. Der Vf. besteht mit LANDOLT u. JAHN auf dem Grundsatze, daſs man nur mit groſser Vorsicht die Konstanten auf eine Klasse von Verbb. anwenden kann, welche für eine andere Geltung haben, um dann Schlüsse herzuleiten, welche die Konstitution der organ. Verbb. betreffen. Der Vf. hebt noch die Thatsache hervor, daſs man von der anomalen Dispersion, welche ganze Reihen von Substanzen darbieten, auch nicht das geringste Anzeichen in Ultrarot findet. (Z. physik. Chem. **12**. 762.) NERNST.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von Chlornatrium und von Chlor.* (J. Chem. Soc. London. **65**. 20—28. — C. **94**. I. 260.) ARENDT.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Die Gefrierpunkte von Legierungen, in welchen Thallium Lösungsmittel ist.* (J. Chem. Soc. London **65**. 31—35. — C. **94**. I. 266.) ARENDT.

V. H. Veley, *Die Phasen und Bedingungen der chemischen Reaktion.* Der Vf. tadelt die Genügsamkeit, mit welcher wir Vorgänge, deren Wesen wir nicht erkennen, mit besonderen Namen belegen, wie Katalyse, Gärung, status nascens, und verlangt ein eingehendes Studium der bei jeder Rk. auftretenden Zwischenprodukte. Die Phasen der chemischen Rkk., Beginn, allmähliche Beschleunigung, konstante Geschwindigkeit u. Schluſs der Rk. werden besprochen, ohne daſs dabei mehr geboten wird als Worte und unbewiesene Möglichkeiten. Die Frage, was chemische Rk. sei, wird aufgeworfen, aber nicht beantwortet. Gegen die Dissociationstheorie polemisiert

der Vf., ohne etwas Neues gegen dieselbe vorzubringen. Den Einwand von PICKERING, daſs, wenn 2 Mol. HCl, in W. gelöst, in ihre Atome zerfielen, dabei eine Absorption von 44000 + x + y cal. stattfinden müſste, während beim Lösen von HCl-Gas in W. 34 640 cal. frei werden, daſs also 78 630 + x + y cal. aus nichts entstehen müſsten, wenn sich HCl-Gas unter elektrolytischer Dissociation lösen würde, hält der Vf. für unwiderlegt. Zum Schluſs bespricht der Vf. die Vorgänge, die beim Lösen von Metallen in HNO_3 und konz. H_2SO_4 vor sich gehen. Hier ist die Entstehung nascierenden Wasserstoffs als Zwischenprod. unwahrscheinlich, und die Annahme hat gröſsere Berechtigung, daſs die Säuren vor der Einwirkung der Metalle zum Teil in $HNO_2 + O$ oder $N_2O_4 + H_2O + O$, resp. in $SO_2 + O + H_2O$ zerfallen. (Philos. Mag. [5.] **37**. 165—84. Oxford.) BODLÄNDER.

Emily Aston und **William Ramsay**, *Die Molekularformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt aus ihrer molekularen Oberflächenenergie.* Nach der von RAMSAY und SHIELDS (**93**. II. 708. 1043) angegebenen Methode wurde die molekulare Oberflächenenergie und ihre Änderung mit der Temperatur bestimmt für Phenol, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphor und Nitrotrichlormethan. Aus den Zahlen wurden die Molekulargewichte der Substanzen im flüssigen Zustande berechnet. Beim Phenol findet, wie aus seiner Analogie mit A. zu erwarten ist, Association statt, aber in minder hohem Grade, als bei diesem; zwischen 46 und 78° besitzt es das mittlere Molekulargewicht 133,5, während die gasförmigen Moleküle das Gewicht 94 besitzen. Brom ist etwas mehr kondensiert, als der Formel Br_2 entspricht; zwischen 10,6 und 46° wurde statt 160, 202,8 gefunden. HNO_3 besitzt zwischen 11,6 und 46,2° das Molekulargewicht 105,9 an Stelle des für die Formel HNO_3 verlangten 63. Schwefelsäure hat zwischen gewöhnlicher Temperatur und 132,5° ein 32-mal so groſses Molekulargewicht, als der Formel H_2SO_4 entspricht. Von 132° an erfolgt rasche Dissociation, so daſs zwischen 227 und 289° des Molekül nur 2,8-mal so groſs ist, als aus der Formel H_2SO_4 folgt. Die Moleküle von Phosphor haben im flüssigen Zustande ebenso wie als Gas die Formel P_4. Chlorpikrin, CCl_3NO_2, hat ein normales Molekulargewicht, während Nitroäthan Association zeigt.

In der Diskussion wendet PICKERING ein, daſs man der Methode von RAMSAY nach ihren bisherigen Erfolgen nicht zu sehr vertrauen dürfe, da zahlreiche Substanzen innerhalb weiter Temperaturgrenzen konstante Werte der Molekulargewichte ergeben, die nicht einfache Vielfache der Formelgewichte sind. Die bei H_2SO_4 gewonnenen Resultate stimmen mit den vom Redner erhaltenen insofern überein, als das niedrigste Hydrat, das PICKERING nachgewiesen hat, die Formel $36H_2SO_4 + H_2O$ besitzt und auch in niedrigeren Hydraten der Säure die letztere in Aggregaten auftritt, die sich aus der Division von 36 durch ganze Zahlen ergeben. RODGER hebt die Verdienste von EÖTVÖS hervor, dessen Formel für die molekulare Oberflächenenergie, resp. für die Berechnung der Molekulargröſse im flüssigen Zustande sich von derjenigen von RAMSAY wenig unterscheidet. Weder RAMSAY, noch EÖTVÖS haben ihrer Methode eine feste theoretische Unterlage geben können. Der Ausdruck von EÖTVÖS leitet sich aus der Formel von VAN DER WAAL's her, daſs für zwei Substanzen A und B in korrespondierenden Zuständen ist:

$$\frac{P_A \times V_A}{T_A} = \frac{P_B \times V_B}{T_B},$$

worin P, V und T Druck, Molekularvolum u. Temperatur bedeuten. Die Richtigkeit dieser Formel hat RAMSAY mit Recht bestritten, aber auch RAMSAY's Schluſs ist kein Beweis, daſs nämlich ebenso wie die Änderung der molekularen Volumenergie eines vollkommenen Gases für alle Gase von gleicher Aggregation gleich sei, auch die Änderung der molekularen Oberflächenenergie einer Fl. für alle Fll. von gleicher

Molekularaggregation gleich sei. Die Mängel dieser Folgerung gehen schon daraus hervor, daſs die Gasgleichung ihre Geltung verliert, sobald die Anziehungssphären der Moleküle einander berühren; gerade dann erst treten die Kräfte auf, durch welche die Oberflächenenergie zu stande kommt, u. es läſst sich deshalb aus dem Verhalten eines vollkommenen Gases kein zuverlässiger Schluſs auf die molekulare Struktur einer Flüssigkeitsoberfläche ziehen. Auch wenn es theoretisch wahrscheinlich wäre, daſs RAMSAY's Zahl K für Substanzen von gleicher Molekularaggregation gleich groſs sei, ist experimentell der Beweis erbracht, daſs dies nicht der Fall ist. RAMSAY's Versuche zeigen, daſs K mit der chemischen Natur der Substanzen variiert. Die äuſsersten Werte für Fll., deren Moleküle für nicht associiert angesehen werden, differieren um 17% und sogar für dieselbe Fl. ändert sich K mit der Temperatur. Die Zahlen für die in weiten Temperaturgrenzen untersuchten Fll., namentlich für Essigäther, zeigen, daſs die theoretische gerade Linie der molekularen Oberflächenenergie die beobachtete Linie in zwei Punkten schneidet. Es wechselt also K mit der Temperatur, u. deshalb läſst sich nicht genau ermitteln, welcher Wert der nicht associierten Substanz zukommt.

In der Erwiderung gegen PICKERING hebt RAMSAY hervor, daſs Schlüsse über das Molekulargewicht einer gelösten Substanz aus dem osmotischen Druck keine Beziehung zu dem Molekulargewicht der reinen flüssigen Substanz haben. Daſs Substanzen, deren Molekulargewicht im flüssigen Zustande kein einfaches Multiplum ihres Formelgewichtes ist, dennoch dieses abnorme Molekulargewicht in groſsen Temperaturintervallen konstant behalten, ist dadurch zu erklären, daſs bei diesen Substanzen die Zunahme der Dissociation mit der Temperatur gering ist. Es ist wohl möglich, daſs die für H_2SO_4 angegebene Associationszahl 32 um einige Einheiten zu hoch oder zu gering ist, so daſs sie vielleicht mit PICKERING's Zahl 36 übereinstimmt. RODGER gegenüber verwahrt sich RAMSAY dagegen, die Verdienste von EÖTVÖS unterschätzt zu haben. EÖTVÖS' Deduktion der Formeln ist aber zweifellos unhaltbar, und seine Verss. sind in zu geringer Zahl und mit unzureichender Genauigkeit angestellt. Das Verdienst, zuerst die Bedeutung dieser kolligativen Eigenschaft der Fll. für die Bestimmung von deren Molekulargewicht klar ausgesprochen zu haben, gebührt OSTWALD. Der Vf. hat die Analogie zwischen der Molekularvolumenergie der Gase u. der molekularen Oberflächenergie der Fll. keineswegs für einen Beweis angesehen, wie ihm RODGER imputiert. Daſs k mit der Natur der untersuchten Stoffe sich ändert, ist richtig; dasselbe gilt aber auch für die Konstante R der Gasgleichung, und es ist wahrscheinlich, daſs die Abweichung von der Theorie in Fll., wo die Gase einander näher gebracht sind, gröſser ist als in Gasen. RODGER übertreibt aber die Gröſse der Abweichungen, da dieselben in gebührender Entfernung vom kritischen Punkt 0,5% nicht übersteigen. — Als Beweis für die Richtigkeit der vom Vf. entwickelten Anschauungen muſs es gelten, daſs von 60 Fll. diejenigen, deren Molekulargewicht im Gaszustande normal ist, auch als Fll. normales Molekulargewicht besitzen, daſs die Fettsäuren wie im Gaszustande auch als Fll. Molekularaggregation zeigen, und daſs andere Hydroxylverbb., wie Wasser und die Alkohole, die in der Nähe der kritischen Punkte abnorme Gröſse der Gasmoleküle besitzen, auch im flüssigen Zustande komplexe Moleküle haben. (London Chem. Soc. [18/1.*] Chem. News **69**. 57—58. 2/2.) BODLÄNDER.

G. Ciamician, *Über den Einfluſs der chemischen Konstitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden.* Gemischte anomale Gefrierpunktserniedrigungen haben bekanntlich durch VAN'T HOFF ihre Erklärung darin gefunden, daſs nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein isomorphes Gemenge („feste Lösung") auskrystallisiert. Wieweit letzteres möglich ist, insbesondere welcher Grad chemischer Ähnlichkeit dazu notwendig ist, hat Vf. durch FERRATINI u. GARELLI näher unter-

suchen lassen. Geprüft wurden zunächst nur cyklisch gebaute Stoffe; zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen infolge Mitausscheidens gelöster Substanz lieferten in Bzl. die Stoffe: Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Pyrrolin, Piperidin; in Naphtalin: Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin, Tetrahydrochinolin; in Phenanthren: Carbazol, Anthracen, Akridin, Hydrocarbazol; in Diphenyl: Dipyridyl u. Tetrahydrodiphenyl.

Hieraus schliefst Vf., dafs die Ausscheidung durch einen besonderen Grad konstitutioneller Verwandtschaft bedingt ist, der nach den bisherigen Beobachtungen etwa so auszudrücken ist: organische, cyklisch gleichartig gebaute Grundstoffe gleicher Ordnung, gleichviel ob sie additionellen Wasserstoff enthalten oder nicht, scheiden, im geschmolzenen Zustande gemischt, feste Lösungen aus; unter „Grundverbb." versteht Vf. solche, die keine substituierenden Radikale oder Seitenketten enthalten, von gleicher Ordnung sieht Vf. cyklische Grundstoffe, wie Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin (erster Ordnung), ferner solche wie Naphtalin, Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin (zweiter Ordnung), schliefslich Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Akridin (dritter Ordnung) an. — Viel komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man von den Grundstoffen zu den Substitutionsprodd. übergeht; einfache Regelmäfsigkeiten lassen sich da kaum erkennen.

Aufser der Konstitution wirken als bestimmende Faktoren der Unterschied der Schmelzpunkte der Komponenten des Gemisches mit, sowie besonders die Krystallform; wie Küster (**92**. I. 265) nachwies, hängt der Isomorphismus eng mit der Fähigkeit, feste Lsgg. zu bilden, zusammen. Thatsächlich besafsen Anthracen und Phenanthren gleiche Krystallform (monoklines System, nahe gleiche Konstanten), wie von Negri auf Veranlassung des Verfassers gemessen wurde; ebenso erwiesen sich Naphtalin, α-Naphtol und β-Naphtol monoklin und von gleichem Habitus (vergl. auch Ferratini und Garelli **92**. II. 524; **93**. I. 920). (Z. physik. Chem. **13**. 1—13. 16/1. Lab. Bologna.) Nernst.

E. Mathias, *Die kritischen Drucke in den homologen Reihen der organischen Chemie.* Vf. hat folgende Regeln empirisch gefunden: 1. Man kann von den kritischen Drucken π einer homologen Reihe zu den entsprechenden Werten π' einer zweiten durch eine einfache lineare Substitution:

$$\pi' = \alpha\pi + \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gelangen, worin α und β Konstanten sind. 2. In einer homologen Reihe läfst sich die Abhängigkeit des kritischen Druckes von der Zahl der C-Atome n durch die Gleichung:

$$(\pi + a)(n + b) = c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

darstellen, worin a, b, c Konstanten sind. Aus (1) und (2) folgt, dafs b für die verschiedenen homologen Reihen gleich sein mufs; Vf. findet $b = 3$. 3. Berechnet man nach obigen Regeln den kritischen Druck des Wasserstoffs, indem man diesen Körper als das erste Glied in der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe betrachtet, so ergiebt sich $\pi = 72{,}66$ Atm. 4. Für die homologe Reihe der aus gesättigten Alkoholen gebildeten Ester gilt die Formel:

$$\pi = \frac{n'}{2} + 7{,}5 + \frac{600}{(n + 3)(n' + 4)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

worin n die Zahl der C-Atome im Alkohol, n' die in der Säure bezeichnet. Wie Vf. an einer Reihe von Beispielen nachweist, liefert obige Formel bis auf wenige Atm. mit der Erfahrung stimmende Werte. (C. r. **117**. 1082—85. 1893.) Nernst.

G. Magnanini, *Über die Natur des osmotischen Drucks.* Vf. polemisiert gegen die Auffassung Naccari's (**93**. II. 316). (Vergl. auch Le Blanc **93**. II. 929.) (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1893. **2**. Nr. 9. 268—74. [12/11. 93.*].) Nernst.

A. Ghira, *Molekularvolum einiger Borverbindungen.* Es ergeben sich folgende Zahlen:

	Molekulargewicht.	d^0_4.	Molekularvolum bei 0°.
Bortrichlorid, BCl_3	117,5	1,433 86	81,94
Bortribromid, BBr_3	251	2,649 85	94,72
Triäthylborat, $B(OC_2H_5)_3$	146	0,886 33	164,72
Triisobutylborat, $B(OC_4H_9)_3$	230	0,864 37	266,09
Triisoamylborat, $B(OC_5H_{11})_3$	272	0,871 12	312,24
Triallylborat, $B(OC_3H_5)_3$	182	0,942 09	193,19

Vf. hebt hervor, daſs der Unterschied zwischen dem Molekularvolum des Bromids und dem des Chlorids 12,78 ist, während er in analogen Fällen sehr verschieden ist; so ist bei 0° zwischen dem Phosphortribromid u. dem Phosphortrichlorid der Unterschied 7,45. Vf. betont, daſs das doppelte Molekularvolum des Borsäureäthers bei 0° gleich ist der Summe der Molekularvolume eines Moleküls Borsäureanhydrid B_2O_3 und von sechs Alkoholmolekülen unter Elimination des Volums von 3 Mol. W., wie aus der folgenden Übersicht ersichtlich ist, wo die Molekularvolume der Alkohole aus Lossen's u. Zander's, Kopp's u. Thorpe's Arbeiten hergeleitet sind:

	Molekularvolum bei 0° gefunden.	Molekularvolum bei 0° berechnet. $\frac{\text{Vol. } B_2O_3 + 6\,\text{Vol. Alkohol-Vol. W.}}{2}$	Differenz. Vol. B_2O_3 + 6 Vol. A. — 2 Mol. Vol. gefunden.
Triäthylborat, $B(C_2H_5O)_3$.	164,72	$\frac{1}{2}(37{,}84 + 342{,}60 - 54) = 163{,}22$	380,44—329,44 = 51 (17 × 3)
Triisobutylborat, $B(C_4H_9O)_3$.	266,09	$\frac{1}{2}(37{,}84 + 544{,}14 - 54) = 264{,}90$	581,98—532,18 = 49,8 (16,6 × 3)
Triisoamylborat, $B(C_5H_{11}O)_3$.	362,24	$\frac{1}{2}(37{,}84 + 640{,}14 - 54) = 311{,}94$	677,98—624,48 = 53,5 (17,83 × 3)
Triallylborat, $B(C_3H_5O)_3$.	193,19	$\frac{1}{2}(37{,}84 + 400{,}08 - 54) = 191{,}96$	437,92—386,38 = 51,54 (17,18 × 3)

Die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Berechnung ist sehr befriedigend. (Z. physik. Chem. **12**. 768—69.) Nernst.

Anorganische Chemie.

Harry C. Jones, *Über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure.* Häufig umkrystallisierte Essigsäure wurde mit wechselnden Mengen W. vers., u. zwar mit 0,062—0,753 g W. auf 26,335 g Essigsäure. Zu jeder der sechs so erhaltenen Lsgg. wurden steigende Mengen H_2SO_4 gesetzt, und der *Gefrierpunkt* dieser Mischungen wurde untersucht. Wenn die Lsg. mit dem gröſsten Wassergehalt mit so viel H_2SO_4 versetzt wird, daſs gleiche Moleküle H_2SO_4 und W. in der Lsg. enthalten sind, so wird alles W. an H_2SO_4 gebunden, wie aus dem Gefrierpunkt ersichtlich ist. Sinkt die Menge der H_2SO_4, so findet sich in der Lsg. das Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$. Sinkt der Gehalt an H_2SO_4 noch weiter, als diesem Hydrat entspricht, so bildet sich kein neues höheres Hydrat, sondern die Lsg. enthält Moleküle des Dihydrats und freies W. Höhere Hydrate von H_2SO_4 scheinen also nicht zu bestehen. Wenn die Essigsäure weit weniger W. enthält, so müssen mehr als zwei Moleküle H_2SO_4 in der Lsg. vorhanden sein, ehe alles W. an dieses gebunden wird. Ist weniger Schwefelsäure vorhanden, so bleibt ein Teil derselben in unverbundenem

Zustand, ein Teil ist als Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ enthalten, und aufserdem ist noch freies W. vorhanden. Die *Hydrate der H_2SO_4*, welche in den konzentrierteren Lsgg. in Essigsäure bestehen, zerfallen also in den verdünnteren Lsgg. Nur bei sehr grofsem Überschufs von W. sind sie beständig. Aus der Leitfähigkeit dieser ternären Gemische im Vergleich mit der *Leitfähigkeit* mit Lsgg. von W. allein oder von H_2SO_4 allein in Essigs. ergiebt sich, dafs weder reine, noch wasserhaltige Essigs. merklich leiten, dafs H_2SO_4-haltige Essigsäure leitet, und dafs deren Leitfähigkeit durch Zusatz von W. nicht wesentlich erhöht wird. Setzt man zu Essigsäure W. und Äthylalkohol in wechselnden Mengen, so ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung annähernd gleich der Summe der Erniedrigungen, die W. und A. für sich hervorgerufen hätten. Es existieren also in der Essigsäure *keine Hydrate des Alkohols*. *Natriumacetat* giebt mit Eg. mehrere Molekülverbb., die zum Teil mit W. krystallisieren. Die Gefrierpunkte der Lsgg. von Natriumacetat in Eg. bei Ggw. oder Abwesenheit von Wasser deuten auf eine Bindung geringer Mengen Essigsäure u. W. durch das Acetat, aber die gebundenen Mengen sind kleiner, als nach der Zus. der festen Molekülverbb. angenommen werden müfste. (Amer. Chem. J. **16**. 1—19. Stockholm. Lab. von ARRHENIUS.) BODLÄNDER.

G. Geisenheimer, *Anwendung des Natriumsilikats*. Die Anwendung bezieht sich auf die Reinigung des W. bei der Wäsche. Man macht ein kalkhaltiges W. unschädlich, indem man ein Alkalisilikat hinzusetzt, dessen wesentlichstes Erfordernis eine vollkommene Löslichkeit ist. Man erhält dasselbe leicht, wenn man wasserfreier Soda 10—20% einer gesättigten Lsg. des Silikats $Na_2Si_2O_5$ zusetzt. Das Carbonat, das die Neigung hat, das Hydrat $Na_2CO_3.10H_2O$ zu bilden, absorbiert das W. der Lsg. und wird gewissermafsen der Träger des Silikats. In dieser Form ist das Salz leicht transportabel und behält seine Löslichkeit. In der Lauge giebt das Silikat mit den Kalk- und Magnesiasalzen einen flockigen Nd., der sich rasch absetzt, nicht anhängend ist und beim Kochen pulverförmig wie Sand wird. (C. r. **118**. 192 bis 194. [22/1.].) SACHSSE.

F. H. Veley, *Die Inaktivität des gebrannten Kalkes*. (J. Chem. Soc. London **65**. 1—9. — C. **94**. I. 139.) ARENDT.

Maurice Blondel, *Phosphochromate*. Vf. beschreibt zwei Salze, $PO_5.8CrO_3.3KO$ u. $PO_5.4CrO_3.2KO.HO$, die man als krystallin. Ndd. erhält, wenn man die Gemische beider Säuren nach den obigen Verhältnissen in möglichst wenig W., gel. mit Kali, sättigt. (C. r. **118**. 194—95. [22/1.]). SACHSSE.

F. Mauro, *Thalliumfluoroxymolybdate*. *Fluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2.2TlF$. Dasselbe wird durch Lsg. von Molybdänsäure und Thalliumoxyd in verd. Fluorwasserstoffsäure bei passender Konzentration erhalten. DELAFONTAINE hatte in dem Salze 1 Mol. Krystallwasser gefunden, was, wie obige Formel zeigt, nicht richtig ist. — *Fluoroxyhypomolybdat*, $MoOF_2.2TlF$. Zur Darstellung dieses Salzes reduziert man eine Lsg. von Molybdänsäureanhydrid in Flufssäure durch den Strom zweier Bunsenelemente und setzt dann eine Lsg. von Fluorthallium bis zur Entfärbung zu. Das Salz bildet dunkelgrüne Krystalle mit Glas- bis Diamantglanz. *Fluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2.TlF$. Verfasser erhielt dieses Salz, als er das oben zuerst erwähnte Salz mit 2 Mol. TlF in konz. Flufssäure löste und die Fl. über Schwefelsäure in einem Exsikkator aus Blei stehen liefs. Das Salz bildet gelbliche, ebenfalls glänzende Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 382—84. [17/12.* 93.].) SACHSSE.

Eugenio Scacchi, *Krystallformen der Thalliumfluoroxymolybdate*. Die von MAURO beschriebenen (s. vorst. Ref.) drei Salze sind vom Vf. einer ganz ausführlichen krystallographischen Unters. unterworfen worden. $MoO_2F_2.2TlF$ und $MoOF_2$.

2TlF krystallisieren rhombisch, $MoO_2F_2.TlF$ krystallisiert im monoklinen Systeme. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 401—7. [17/12. 93.].) SACHSSE.

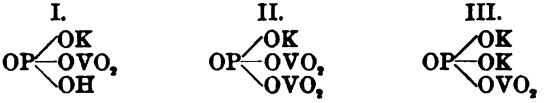
Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VII. Mitteilung. Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze. Teil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Natriums und Kaliums. (Nach Versuchen von Karl Michaelis.)* Bei der Bearbeitung des vorliegenden Themas waren zwei Gesichtspunkte leitend: Einmal sollte durch das Studium der Einwirkung von Phosphaten auf Vanadate festgestellt werden, ob hierbei ebenso, wie bei der Einw. einer der beiden freien Säuren auf ein Salz der anderen „komplexe" Verbb. entstehen, und ferner, ob diese Verbb. stets eine konstante Zus. haben, oder ob in ihnen vielleicht isomorphe Mischungen von Phosphaten und Vanadaten vorliegen, was im Hinblick auf den bei natürlichen wie künstlichen Salzen der Form R_3PO_4 und R_3VO_4 von ROSCOE, RAMMELSBERG u. BAKER beobachteten Isomorphismus auch bei anderen Sättigungsstufen der beiden Säuren nicht unwahrscheinlich war.

A. Versuche mit Natronsalzen. Wurden äquimolekulare Mengen von $Na_4P_2O_7$ und $Na_4V_2O_7$ oder von Na_2HPO_4 u. $Na_4P_2O_7$ zusammen gelöst, so konnten weder Vanadiumphosphate, noch isomorphe Mischungen erhalten werden; bei der Einwirkung von $NaPO_3$ auf $NaVO_3$ dagegen krystallisierte das bisher unbekannte saure Vanadat, $5Na_2O.8V_2O_5 + 39aq.$, in roten Krystallen, während die sirupöse Mutterlauge nach dem Umsetzen mit KCl eine isomorphe Mischung der Anderthalbfach-Vanadate, $2K_2O.3V_2O_5 + 4(2Na_2O.3V_2O_5) + 35aq.$, rote, schief prismatische Säulen, lieferte. Ganz analog ergab die Einw. von NaH_2PO_4 auf $NaVO_3$ in verd. Lsg. ein saures Vanadat, $4Na_2O.7V_2O_5 + 33aq.$, während aus der konz., mit KCl umgesetzten Lsg. die isomorphe Mischung $2(2K_2O.3V_2O_5).3(2Na_2O.3V_2O_5) + 30aq.$ als rotes, krystallinisches Pulver krystallisierte.

B. Versuche mit Kalisalzen. Die Einw. von KH_2PO_4 auf KVO_3 führt, je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Temperatur zu verschiedenen Resultaten. Es entstehen zwar auch hier wie bei den Natronsalzen saure Vanadate, aber aufser ihnen auch Purpureo- und Luteoverbb. a. 2 Mol. Phosphat und 1 Mol. Vanadat. Gleichgültig, ob die Konz. der Lsg. von Anfang an in der Kälte oder nach vorangegangenem Erwärmen erfolgte, wurden erhalten: Purpureosalze, wenig saures Vanadat, falls erwärmt wurde, auch Luteosalz, sowie durch Alkalientziehung entstandenes K_2HPO_4. Die Purpureosalze, tief rotbraune, beinahe schwarz gefärbte Tafeln, welche äufserlich den früher durch Auflösen von Vanadinsäure in Lsgg. der Phosphate RH_2PO_4 erhaltenen $7R_2O.P_2O_5.12V_2O_5 + 26aq.$ vollkommen glichen, besafsen in zwei aufeinanderfolgenden Anschüssen die Zus. $13K_2O.2P_2O_5.22V_2O_5 + 58aq.$ und $15K_2O.2P_2O_5.25V_2O_5 + 76aq.$ Das gelbe Salz war $3K_2O.2V_2O_5.2P_2O_5 + 5aq.$ b. 1 Mol. Phosphat u. 1 Mol. Vanadat. Die Menge des gebildeten sauren Vanadats, $3K_2O.5V_2O_5 + 10aq.$, nimmt gegenüber dem Purpureosalz zu, aufserdem entsteht Luteosalz, $9K_2O.5V_2O_5.5P_2O_5 + 17aq.$ in seidenglänzenden, gelben Krusten, letzteres vorzugsweise in der Kälte, sowie krystallisierte weifse Massen. Beim Eindampfen in der Siedehitze bildet sich Luteosalz der Zus. $2K_2O.P_2O_5.V_2O_5$. c. 1 Mol. Phosphat und 2 Mol. Vanadat. Es bildet sich vorwiegend saures Vanadat, daneben weifse Krystallmassen.

Was nun die Natur der erhaltenen Purpureoverbindungen betrifft, so sind dieselben weder als Salze nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren, noch als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten aufzufassen, sondern, wie FRIEDHEIM glaubt, als saure Vanadate, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird. In der That gelang es nach verschiedenen Versuchen, durch Einwirkung von KH_2PO_4 auf $^5/_8$ Kaliumvanadat zwei aufeinanderfolgende Krystallisationen von Purpureosalzen zu

erhalten, welche sich zweifellos von dem bekannten Kaliumdivanadat durch Ersatz eines Teiles der V_2O_5 durch P_2O_5 ableiten. Die erhaltenen Verbb. $6K_2O.11V_2O_5.P_2O_5 + 33aq.$ und $7K_2O.13V_2O_5.P_2O_5 + 38aq.$ sind nichts anderes als $11(K_2O.2V_2O_5) + K_2O.2P_2O_5$, bezw. $13(K_2O.2V_2O_5) + K_2O.2P_2O_5$. — Die erwähnten weifsen krystallisierten Produkte sind als verunreinigte Gemenge oder isomorphe Mischungen der Ausgangsprodd. KH_2PO_4 und KVO_3 zu betrachten. Die Rk. zwischen beiden Salzen ist eine begrenzte, weil die fortschreitende Bildung von K_2HPO_4 schliefslich die weitere Entstehung sauren Vanadats, auf welcher die ganze Umsetzung ja beruht, verhindert. Hiermit steht im Einklang, dafs bei Ggw. überschüssigen Alkalis die Einw. von KVO_3 auf KH_2PO_4 überhaupt nur weifse Verbb. lieferte. Der so erhaltene Körper $4K_2O.3V_2O_5.P_2O_5 + 3aq.$ ist als isomorphe Mischung $3(K_2O.V_2O_5) + K_2O.P_2O_5 + 3aq.$ aufzufassen. Was schliefslich die erhaltenen Luteoverbb. betrifft, so reiht sich der Körper $2K_2O.P_2O_5.V_2O_5$ als Dikaliumvanadiumphosphat den bereits früher beschriebenen Verbb: $K_2O.V_2O_5.P_2O_5 + H_2O$ und $K_2O.2V_2O_5.P_2O_5$ an (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1530):



Die Verb. $3K_2O.2P_2O_5.2V_2O_5 + 5aq.$ kann als Doppelsalz bekannter Komponenten oder auch rein atomistisch aufgefafst werden, während der Körper $9K_2O.5V_2O_5.5P_2O_5$ wahrscheinlich ein Gemenge ist. (Z. anorg. Ch. **5**. 437—65. 19/1. [23/11. 93.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) MEYER.

Organische Chemie.

C. Liebermann, *Zur Bildung von Allosäuren und über Allofurfurakrylsäure.* Vf. hat seine Verss., aus *Benzalmalonsäure* die Allozimmtsäure mit besserer Ausbeute als bisher (vergl. **93**. II. 325) zu erhalten, fortgesetzt, ohne indes bisher sein Ziel zu erreichen. Die Verss. wurden zum Teil auch auf andere Alkylidenmalonsäuren ausgedehnt. Als *Furfuralmalonsäure* mit Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade gekocht wurde, ergab sich auch hier eine ohne tiefgreifende Zers. erfolgende CO_2-Abspaltung. Zur Darstellung der Furfuralmalonsäure benutzte Vf. den von CLAISEN und CRISMER für die Benzalmalonsäure angegebenen Weg, indem er gleiche Gewichtsmengen Furfurol, Malonsäure und Eisessig auf dem schwachsiedenden W.-Bade erwärmte. Die Furfuralmalonsäure schm. nicht, wie MARCKWALD angiebt, bei 187°, sondern unter Zers. erst bei 205°. Behufs der CO_2-Abspaltung wird Furfuralmalonsäure mit Essigsäureanhydrid drei Minuten im Sandbade gekocht. Von 10 g Furfuralmalonsäure erhält man Ausbeuten von Furfurakrylsäure und Allofurfurakrylsäure, die zwischen 5,5—7 g schwanken. Die *Furfurakrylsäure* zerfällt bei ihrem K. sehr leicht in CO_2 und *Furfuräthylen*, $C_4H_3O.CH:CH_2$, eine leicht bewegliche, in W. unl. Fl., K. 99°. Die *Allofurfurakrylsäure* gleicht in ihren Rkk. im allgemeinen der Furfurakrylsäure. Das Ausbeuteverhältnis von Furfurakrylsäure zur Allosäure stellte sich meist wie 1 : 1. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 283—89. 5/2. [22/1.*] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) SACHSSE.

C. Liebermann, *Die β-Oxalkylbenzylmalonsäuren.* Vf. hat kürzlich (**93**. II. 474) gezeigt, dafs die Alkylidenmalonsäureester Natriumalkoholat addieren. Die so aus Benzalmalonsäureester entstehenden Verbb. wurden nunmehr in die freien Säuren übergeführt. *β-Methoxybenzylmalonsäure*, $C_6H_5.CH(OCH_3).HC(CO_2H)_2$, wird durch Kochen des entsprechenden Methylesters mit Barytwasser und Zers. des Ba-Salzes

gewonnen. Die Säure stellt ein weifses Krystallpulver dar, das beim Schmelzen Methylalkohol abspaltet und Benzalmalonsäure liefert. Der Bildung der Methoxysäure ganz analog verläuft die der *Äthoxybenzylmalonsäure*, $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH.(CO_2H)_2$, beim Kochen des Äthoxybenzylmalonsäureesters mit Barytwasser. Die Äthoxysäure zerfällt quantitativ bei 120° in Äthylalkohol und Benzalmalonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 289—93. 5/2. [24/1.] Berlin. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) SACHSSE.

W. Markownikoff, *Untersuchung des Suberons.* (Schluſs von **93**. II. 859.) *Kohlenwasserstoffderivate des Suberons. Heptamethylen* oder *Suberon (Cycloheptamethan)* wird neben einem ungesättigten KW-stoff, wahrscheinlich C_7H_{12}, durch Reduktion von Suberyljodid erhalten. Reiner Naphtageruch. K_{743}. 117—117,5°; D^0_0, 0,8253, D^{20}_{20}. 0,8094. Giebt bei längerem Stehen mit Br bei Ggw. von $AlBr_3$ kryst. *Pentabromtoluol*, dessen F. 283°, E. 271°. Auſserdem wurde bei der Reduktion des Suberyljodids noch ein ungesättigter KW-stoff erhalten, wahrscheinlich *Suberylen*, C_7H_{12}. Dieses, durch Zers. von Suberyljodid mit KOH dargestellt, sd. bei 114,5 bis 115°, zeigt ziemlich kräftigen Acetylen- u. Naphtylengeruch, D^0_0. 0,8407, D^{20}_{20}. 0,8245. Das *Suberylenbromid* ist eine schwere, farblose Fl. mit starkem Terpentingeruch, sd. gegen 330° unter Zers. Bei Einwirkung von Suberyljodid auf starke HJ im zugeschmolzenen Rohre wird ein KW-stoff C_nH_{2n} erhalten, dessen K. nach obl. Reinigung 98—100°; D^0_0. 0,7791, D^{15}_{15}. 0,7748, D^{19}_0. 0,7596 (wahrscheinlich C_6H_{12} beigemengt). Bei längerem Stehen mit Br bei Ggw. von $AlBr_3$ im zugeschmolzenen Rohre liefert dasselbe ein Bromid in weifsen Nadeln. *Pentabromtoluol*, $C_6Br_5CH_3$, F. 282,5—283,5°. Das Suberon wird durch HNO_3 zu *α-Pimelinsäure* oxydiert, dessen F., aus Ä. krystalliert, zu 100—103°, aus C_6H_6 krystallisiert, zu 105—106° bestimmt wurde. Die Analogie der von BISCHOF und JAUNSNIKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3407) erhaltenen HELL'schen Säure betr. der Leitfähigkeit nach, hält Vf. vorliegende Säure für eine normale. Das NH_4-Salz krystallisiert in federförmigen Nadeln. Das Hydrazid des Suberons bildet an der Luft unbeständige weifse Krystalle. — Bei der Destillation des suberinsauren Kalkes wurde neben Suberon eine ziemliche Menge gasförmiger u. harziger Prodd. erhalten; die niedriger sd. bestanden zum groſsen Teil aus Benzol. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 547—64. [7/10.* 93.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

G. Carrara, *Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthyljodid und Äthylsulfid allein oder bei Gegenwart von Wasser.* Vf. untersucht die Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfinjodid nach der Gleichung:

$$S(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = S(C_2H_5)_3J.$$

Vf. weist nach, daſs diese Rk. dem theoretisch zu erwartenden Verlaufe einer dimolekularen Rk. folgt. Namentlich ist die Übereinstimmung bei der Temperatur von 66° eine ganz befriedigende. Die Ggw. von W. wirkt beschleunigend auf die Rk. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 407—15. [17/12.* 93.].) SACHSSE.

Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Kondensation des Isovaleraldehyds mit Aceton.* Vor längerer Zeit hat CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 2468) gezeigt, daſs die aromatischen Aldehyde mit gewöhnlichem Aceton unter dem Einflusse verd. Natronlauge in der Kälte sich zu ungesättigten Ketonen kondensieren, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = H_2O + C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3.$$

Diese Rk. ist noch nicht auf die Aldehyde der Fettreihe angewandt worden. CLAISEN hat zwar versucht (**92**. II. 1068), Aceton mit gewöhnlichem Aldehyd zu kondensieren, die Rk. verlief aber nicht wie bei den aromatischen Aldehyden. Es entstand ein sekundärer Ketonalkohol, $CH_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, der nur unter Einw. von Essigsäureanhydrid mit Verlust von H_2O in das Äthylidenaceton überging. Die

Kondensation der fetten Aldehyde mit Aceton geht aber nach der Methode von CLAISEN sehr leicht vor sich. Ein Gemisch von je 100 Tln. Valeraldehyd, Aceton, 10%ig. Natronlauge mit 600 Tln. W. überliefsen Vff. bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln drei Tage lang sich selbst, worauf der Geruch nach dem Valeraldehyd fast verschwunden war. Die unl. Schicht wurde getrennt und rektifiziert. Zunächst ging ein Gemisch von Aceton und Valeral über, die Hauptmasse destillierte aber erst zwischen 170—179°. Dieselbe hält energisch W. zurück, läfst sich aber von diesem befreien, wenn man sie einige Augenblicke mit Essigsäureanhydrid kocht und dann rektifiziert. Das Prod. ist farblos u. sd. bei 180°. Seine Zus. $C_8H_{14}O$ entspricht der eines *Isoamylidenacetons* oder *Methylheptenons*, D_0. 0,8580, Brechungskoeffizienten $n_r = 1{,}4425$, $n_b = 1{,}4581$, für die Wellenlängen $\lambda_r = 645$ $\lambda_b = 452{,}6$.

Man kann annehmen, dafs die Entstehungsgleichung des Methylheptenons nach dem folgenden Schema verläuft:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.CH_2.CHO + CH_3.CO.CH_3 = H_2O + \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.CH_2.CH : CH.CO.CH_3,$$

dafs also der neue Körper wirklich das *Isoamylidenaceton* oder *2-Methyl-4-hepten-6-on* ist. Es wäre aber nicht unmöglich, dafs durch den Austritt von 1 Mol. W. auch das Isomere $(CH_3)_2.CH.CH : CH.CH_2.CO.CH_3$ oder das *2-Methyl-3-hepten-6-on* entstehen könnte. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Substanz mit Dichromat und Schwefelsäure oxydiert und aus der erhaltenen Säure der Äther dargestellt. Derselbe bestand ausschliefslich aus dem Äthylvalerianat, K. 130—134°. Nur das Isoamylidenaceton kann die Isovaleriansäure geben, sein Isomeres würde Isobuttersäure erzeugen.

Dieser Beweis für die Konstitution des Isoamylidenacetons ist nicht unnötig, denn man hat dessen Konstitution bereits einem anderen Körper gegeben, der deutlich von ihm verschieden ist. WALLACH hat aus Cineolsäureanhydrid ein Methylheptenon, K. 173—174°, dargestellt, dem er die Formel $(CH_3)_2.CH.CH : CH.CH_2.COCH_3$ gegeben hat, und TIEMANN und SEMMLER (S. 151) haben denselben Körper durch Oxydation des Geraniols erhalten, geben demselben aber die Formel des Isoamylidenacetons. Vff. glauben, dafs WALLACH Recht hat, denn die Substanz, die sie erhalten, ist das Isoamylidenaceton, das aber ganz deutlich sich von dem Methylheptenon WALLACH's unterscheidet. (C. r. **118**. 198—201. [22/1.].) SACHSSE.

N. Kurnakoff, *Über die zusammengesetzten Metallbasen.* I. Metallverbb. *des Thiocarbamids.* Diese haben im allgemeinen die Formel $MX_m.nCSN_2H_4 = MX_m.nu$ (n = 1 bis 4). Beim Vermischen von K_2PtCl_4-Lsg. mit überschüssigem Thioharnstoff und Erwärmen wird erh. $PtCl_2.4u$. Bei Überschufs an K_2PtCl_4 in der Kälte resultieren als rotgelbe bis orange Ndd.: die Verbb. $PtCl_2.2u$ und $PtCl_2.u$; diese gehen jedoch beim Erwärmen mit u in ersteres Salz über. $PtCl_2.4u$ krystallisiert aus wss. Lsg. in langen, dünnen, schwefelgelben Nadeln; in HCl fast unl., in W. swl. und nur beim Erwärmen löslich, in A. unl. Über 100° erwärmt, schm. die Krystalle unter Zers. Konz. H_2SO_4 treibt HCl aus und bildet das *Sulfat*, glänzende, gelbe Blättchen, fast unl. in W., l. sich beim vorsichtigen Erwärmen in konz. H_2SO_4, zers. sich nur nach anhaltendem Erhitzen bei 100°. Auch das *Phosphat*, *Oxalat*, *Bromid* u. *Jodid* wurden erhalten. Das *Nitrat*, $Pt(NO_3)_2.4u$, bildet grofse, gelbe Krystalle. Beim Vermischen einer konz. Lsg. von $PtCl_2.4u$ u. Chloroplatinat entsteht ein dunkelroter Nd. von der Zus. $PtCl_2.4u.PtCl_4$ oder $PtCl_4.4u.PtCl_2$ — das Chloroplatinat des *Platotetrathiocarbamids* oder *Platintetrathiocarbamids*. — Oben erwähnte Verbb. von niederem Typus sind wenig beständig. Das Salz $PtCl_2.2u$ krystallisiert in fleischroten Blättchen, ist unl. in W. u. zesetzt sich in feuchtem Zustande. Beim Stehenlassen von $PtCl_4.2u$

mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich das gemischte Salz $PtCl_4.2u.2C_5H_5N$. — Bei bedeutendem Überschufs an K_2PtCl_4 in starker erwärmter Lsg. resultiert als orangefarbener Nd. das Salz $PtCl_4.u$; unl. in W.— $PdCl_2.4u$ entspricht obigem, krystallisiert in orangeroten Nadeln oder hellroten Prismen, die beim Erwärmen unter Zers. schm.; die wss. Lsg. zers. sich leicht. Beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien, resp. NH_3, scheidet sich das Hydrat der freien Base ab, das sich unter Bildung von PdS_2 schnell zersetzt.

Verbb. *substituierter* Thiocarbamide. Der alkylsubstituierte Harnstoff liefert dieselben Typen wie oben. Die Beständigkeit der Verbb. $PtCl_4.2u$ wächst mit der Anzahl der im Carbamid enthaltenen Alkyle. Die Salze vom Typus $PtCl_2.4u$ bilden gelbe, krystallinische Körper, ll. in h. W. und A. Beim Erwärmen mit starker H_2SO_4 gehen sie in Sulfate über, die in Gestalt vierseitiger Täfelchen krystallisieren und in W. l. sind. Vf. untersucht die derivierten *Methyl-*, *Äthyl-*, *Diäthyl-* u. *Triäthylcarbamide*. $PtCl_4.4CSN_2H_3(CH_3)$ bildet ziemlich grofse, tafelförmige Krystalle, die sich aus saurer Lsg. langsam abscheiden. Das Sulfat wurde nicht krystallisiert erhalten. $PtCl_4.4CSN_2H_3(C_2H_5)$ bildet körnige Krystalle, in W. wl. $PtCl_4.4CSN_2H_3(C_2H_5)_2$, gelbe, glänzende, rhomboidale Täfelchen. Die Rk. des Triäthylthiocarbamids mit $PtCl_4$ geht nicht so glatt. Der zuerst erhaltene gelbe amorphe Nd. geht allmählich in rosagelbe Körper über, deren Zus. $PtCl_2.2CSN_2H(C_2H_5)_3$; in W., A. und Ä. unl. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur orangefarbige Anhäufungungen aus. $PtCl_4.4CSN_2H(C_2H_5)_3$; l. in W. und A. Die Verbb. von *Phenyl-* und *Diphenylthioharnstoff* krystallisieren viel schlechter und sind deshalb nicht genauer untersucht. — Salze *gemischter* Basen. Bei Ggw. von Thioharnstoff löst sich β-$PtCl_2.2NH_3$ schnell beim Erwärmen zur farblosen Fl., die beim Erkalten nach Zufügen von HCl schnell weifse Nadeln liefert: $PtCl_2,2NH_3.2CSN_2H_4$; ll. in h. W., kryst. daraus in farblosen, glänzenden Prismen. Beim Übergiefsen des Platopyridinsalzes, β-$PtCl_2.2C_5H_5N$, mit gesättigter Lsg. von Thioharnstoff fällt beim Stehen ein weifses Krystallpulver, das zur Reinigung in W. gel. und mit HCl gefällt wird, als $PtCl_2.2C_5H_5N.2CSN_2H_4$; mkr. farblose Prismen, bei gewöhnlicher Temperatur in W. und A. zwl. Die wss. Lsg. zerfällt teilweise unter Abscheidung von Pyridin. Die isomeren α-Verbb.: α-$PtCl_2.2NH_3$, peptonsaures Salz oder *Platosemidiaminchlorid* und α-$PtCl_2.2C_5H_5N$, *Platosemidipyridinchlorid*, geben unter gleichen Bedingungen nur $PtCl_2.4u$ unter Abscheidung von Pyridin, resp. NH_3. Das Gleiche zeigt sich mit *Platoäthylendiaminchlorid*, α-$PtCl_2.C_2H_4.N_2H_4$. — Die gemischten Thiocarbaminsalze werden durch NH_3 unter Abscheidung der freien Base zersetzt; $PtCl_2.2NH_3.2CSN_2H_4$ giebt keinen Nd.; durch fixe Alkalien werden beide Basen abgeschieden. — Ein zweiter Hauptabschnitt handelt über die Struktur obiger Metallsalze. — Metallverbb. des *Thiacetamids*. Diese entsprechen den Thiocarbamidverbb., sind aber weniger beständig als jene. Das $PtCl_2.(CH_3.CSN_2H_4)_4$, erhalten aus der alkoh. Lsg. des Thiacetamids, bildet hellgelbe, mkr. Krystalle, wl. in k. W. und A., in trockenem Zustande ziemlich beständig; in Alkalien ll. zur hellgelben Lsg. Beim Fällen der wss. Lsg. mit Na_2PtCl_4 erhielt Vf. das Chlorplatinat, $PtCl_2.4Ac.PtCl_4$, welches in trockenem Zustande beständig ist. Das Sulfat, $PtSO_4.4Ac$, ist in W. fast unl.; die gelben mkr. Krystalle sind denen des Thiocarbamidsalzes ähnlich. Beim Fällen der Lsg. von Thiacetamid durch K_2PtCl_4 in der Kälte wird die Verb. $PtCl_2(CH_3.CSNH_2)_2$ erhalten. Das $PdCl_2.4Ac$ ist dem Pt-Salz isomer. CuCl giebt mit Thiacetamid mehrere Verbb. von der allgemeinen Formel $CuCl.nAc.(n = 1—4)$. Das Salz $CuCl.4Ac$ bildet gelbliche, weifse Nadeln, resp. durchsichtige Prismen; zers. sich beim Erwärmen mit W. Ferner wurden erhalten durch L. von frisch gefälltem AgCl in alkoh. Lsg. von Thiacetamid die *Silber*salze $AgCl.3Ac$ und $AgCl.4Ac$, sowie Verbb. mit $CdCl_2$ und $HgCl_2$ in Gestalt prismatischer Krystalle, ll in A. — Verbb. des *Xanthogenamids*. Die Salze mit $NH_3.CS.OC_2H_5$ zeigen im allgemeinen dieselben Erscheinungen und besitzen analoge

Eigenschaften. $PtCl_2.4Xd + C_2H_5.OH$, das HCl-Salz der *Tetraxanthogenamidbase* + 1 Krystallisationsalkohol, bildet ziemlich grofse durchsichtige, pyramidale Krystalle; verliert bei 70° den Krystallalkohol, verhält sich zu NH_3 und Alkalien wie $PtCl_4$. 4Ac. Durch H_2SO_4 zers. unter Bildung des Sulfates. Mit Na_2PtCl_6 in alkoh. Lsg. wird das Chloroplatinat, $PtCl_2.4Xd.PtCl_2$ in mkr., vierseitigen Täfelchen erhalten; unl. in W. Beim Erwärmen von Platosaminchlorid mit Xanthogenamid bei Ggw. von W. bilden sich Krystalle, welche die Elemente des NH_3 und Xanthogenamids enthalten. (Forts. folgt.) (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 565—618. [7/10.* 93.] Ss. Petersb. Chem. Lab. d. Bergcorps.) WIHTOL.

Albert Colson und **Georges Darzens**, *Thermische Konstanten einiger mehratomiger Basen. Äthylendiamin*, $C_2H_4(NH_2)_2$. Die spezifische Wärme ist annähernd 0,84 zwischen 12° und 45°. Bei 15° entwickelt die Lsg. eines Grammmoleküls in 4 l W. +7,6 Cal. Ein Mol. Äthylendiamin entwickelt mit 2 Mol. HCl 23,54 Cal. Die Neutralisationswärme der beiden Basicitäten ist ungleich, 12,5 Cal. werden bei der Bildung des basischen Salzes aus 1 Mol. Base und 1 Mol. HCl entwickelt, 11,02 Cal. bei der Umwandlung des basischen Salzes in das neutrale. *Chinin.* Die Neutralisationswärme des Chinins mit Schwefelsäure bei der Entstehung des neutralen Sulfats ist +15,5 Cal. (nach der Zers. des neutralen Sulfats durch verd. Kali bestimmt) oder 15,9 Cal. (nach der Lsg. des gefällten Chinins in verd. Schwefelsäure bestimmt). Die letzte Zahl ist etwas höher und deutet auf die Neigung des Chinins zur Bildung saurer Salze hin. Benutzt man statt des gefällten Chinins das bei 100° getrocknete Chinin, so ist die Neutralisationswärme 18,7 Cal. (C. r. **118**. 250 bis 253. [29/1.*].) SACHSSE.

T. H. Easterfield und **W. J. Sell**, *Studien über Citrazinsäure.* (J. Chem. Soc. London **65**. 28—31. — C. **94**. I. 201.) ARENDT.

Körner und **A. Menozzi**, *Ein Homologes des Asparagins.* Vor einigen Jahren (**87**. 780) haben Vff. beobachtet, dafs durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf die Diäthyläther der Fumar- und Maleïnsäure die inaktive Form des Diäthyläthers der Asparaginsäure entsteht, aus dem man dann zu einem Gemisch zweier aktiver Asparagine und zur inaktiven Asparaginsäure gelangt. In der Absicht, zu Isomeren des Glutamins zu gelangen, haben Vff. nun dieselbe Rk. auf die Diäthyläther der drei Pyrocitronensäuren angewandt.

1. Prodd. aus dem Citraconsäureäther. Das krystallinische Produkt hat die Zus. eines Amids einer Isomeren der Glutaminsäure von der Formel $C_5H_{11}N_2O_4$. Kocht man dasselbe mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, so verwandelt es sich in ein Barytsalz der *Homoasparaginsäure.* Neben dem krystallinisch sich abscheidenden Prod. bleibt in der Fl. noch eine andere Substanz, die durch Dest. des A. und des Ammoniaks gewonnen werden kann u. ein Homologes des Asparagins, $C_5H_{10}N_2O_3$, darstellt. Dasselbe krystallisiert aus W. mit 2 Mol. Krystallwasser im trimetrischen Systeme und kann sich wie das Asparagin mit Säuren und Basen verbinden. — 2. Prodd. aus dem Mesaconsäureäther. Das krystallinische Prod., das sich nach Einw. des alkoh. Ammoniaks auf diesen Äther absetzt, hat die Zus. des Mesaconamids, $C_5H_8N_2O_2$. Das Verhalten der Substanz unter der Einw. kochender Alkali- oder Säurelsgg. zeigt aber, dafs dieselbe das Imid eines Isomeren der Glutaminsäure ist. Kocht man die Substanz mit Baryt, so entwickelt sich 1 Mol. NH_3, und man erhält das Barytsalz einer isomeren Glutaminsäure. Die Säure selbst bildet glänzende, prismatische Krystalle, die nicht auf das polarisierte Licht wirken und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure verbindet sich wie Asparagin- und Glutaminsäure mit Säuren und Basen zu meist ll. Salzen, die zum Teil gut krystallisieren. — 3. Produkte aus dem Itaconsäureäther. Man erhält hier ein ebenfalls krystallinisches Produkt, $C_5H_8N_2O_2$. Beim Kochen

desselben mit Barytwasser entweicht nur die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak, wobei eine mit der Glutaminsäure isomere und mit der Säure aus Mesaconsäureäther identische Säure, $C_5H_9N_2O_3$, entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 368—74. [17/12.* 93.].) SACHSSE.

A. Menozzi und **G. Appiani**, *Derivate der Glutaminsäure* (vergl. **91**. I. 654). *Gewöhnliche rechtsdrehende Glutaminsäure.* Dieselbe zeigt in wss. Lsg. ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +12{,}5°$, beim Erwärmen mit Baryt auf 160—170° entsteht inaktive Glutaminsäure. Beim Erhitzen für sich entsteht unter Verlust von 1 Mol. H_2O die Pyroglutaminsäure; glutaminsaures Ammoniak giebt beim Erhitzen daneben noch Glutimid. Die Glutaminsäure giebt mit Silber die beiden Salze $C_5H_7NO_4Ag_2$ und $C_5H_8NO_4Ag$. Mit Jodäthyl kann man aus denselben die Äthyläther darstellen, die man indes auch durch Einw. von HCl auf Glutaminsäure bei Ggw. von A. erhalten kann. Der Monoäthyläther ist l. in W., wl. in A. und bildet bei 165° schmelzende Schüppchen. Der Diäthyläther ist eine Fl., die in W. und A. löslich ist. — *Linksdrehende Pyroglutaminsäure.* Beim Erhitzen der gewöhnlichen Glutaminsäure auf 180—190° erhielt HAITINGER die von ihm so bezeichnete Säure. Die Umwandlung findet unter Verlust von W. statt, und auf Grund der Zus. und dieser Entstehung erhielt die Pyroglutaminsäure die Formel . Die Glutaminsäure verliert aber schon bei 150—160° 1 Mol. W. und giebt dabei eine mit der Pyroglutaminsäure isomere Säure, die sich von dieser außer durch andere Eigenschaften auch durch ihre Linksdrehung unterscheidet. Die neue linksdrehende *Pyroglutaminsäure* scheidet sich aus ihrer wss. Lsg. in großen, klaren, stark sauer schmeckenden Krystallen ab, die bei 162° schm. und sich dadurch von der gewöhnlichen Pyroglutaminsäure (F. 182°), sowie durch ihre größere Löslichkeit in W., ihre Krystallform und ihre optische Aktivität unterscheiden. $[\alpha]_D = -7{,}21°$.

Kocht man die linksdrehende Pyroglutaminsäure mit Baryt, und scheidet man dann den Baryt ab, so erhält man gewöhnliche Glutaminsäure, ebenso durch Kochen mit HCl. Erhitzt man diese auf 180°, so entsteht die inaktive Pyroglutaminsäure. Aus diesen Thatsachen ersieht man, daß die linksdrehende Säure nach ihrer Entstehung zwischen der gewöhnlichen Glutaminsäure und der inaktiven Pyroglutaminsäure steht. Zwischen der inaktiven und aktiven Pyrosäure bestehen dieselben Beziehungen wie zwischen einer der aktiven Weinsäuren u. der Traubensäure. Verbindet man gleiche Moleküle der linksdrehenden Pyrosäure und der unten zu erwähnenden rechtsdrehenden Pyrosäure miteinander, so entsteht die inaktive Säure.

Linksdrehendes Pyroglutamid. Diese Substanz ist in der oben zitierten Abhandlung der Vff. schon als aktives Glutimid beschrieben worden. Sie ist aber sowohl von diesem als von dem Glutimid HABERMANN's verschieden. Das Pyroglutamid enthält 1 Mol. Krystallwasser und schm. bei 165°. Beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° entsteht das inaktive Glutamid (Glutimid HABERMANN's). Dieselbe Umwandlung erleidet die Substanz bei Erwärmung für sich auf 200°. Beim Kochen mit Alkalien im Überschuß entwickelt sich Ammoniak, und es entstehen Salze der gewöhnlichen Glutaminsäure. Mit HCl erhält man die krystallisierende Verb. $C_5H_8N_2O_3.HCl$.

Linksdrehende Glutaminsäure. Vff. haben festgestellt, daß die inaktive Glutaminsäure, mit der sie sich in einer folgenden Arbeit beschäftigen werden, durch einfaches Umkrystallisieren aus W. hemiëdrische Krystalle von entgegengesetztem Zeichen giebt, und sie haben versucht, diese Krystalle durch Aussuchen zu trennen. Dieses Verf. ist indes zu langwierig, und die Vff. haben daher ihre Absicht durch Kulturen von Penicillium glaucum auf inaktiver Glutaminsäure erreicht, wobei die

von E. SCHULZE angegebenen Vorschriften eingehalten wurden. Die erhaltene *linksdrehende Glutaminsäure* zeigte ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -12{,}9°$. *Rechtsdrehendes Pyroglutamid* wurde in ähnlicher Weise wie das Linkspyroglutamid erhalten. Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. $[\alpha]_D = +41{,}29°$ im wasserfreien Zustande, $[\alpha]_D = +36{,}22°$ krystallwasserhaltig. Durch Kochen mit Barytwasser entsteht die *rechtsdrehende Pyroglutaminsäure*, $[\alpha]_D = +7°$, durch deren Verb. mit der gleichen Menge linksdrehender Pyroglutaminsäure die inaktive Säure erhalten wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 415—23. [17/12.* 93.].) SACHSSE.

S. Ruhemann u. **F. E. Allhusen**, *Die Bildung von Pyrrolderivaten aus Akonitsäure.* (J. Chem. Soc. London **65**. 9—15. — C. **94**. I. 143.) WIHTOL.

C. J. Lintner, *Erwiderung.* Dieselbe richtet sich gegen die persönlichen Bemerkungen, die SCHEIBLER und MITTELMEIER am Schlusse ihrer Abhandlung über *Stärke* (S. 321) gegen LINTNER gerichtet haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 293—96. 5/2. [12/1.] München.) SACHSSE.

Ed. Hirschsohn, *Vergleichende Versuche mit Kunst- und Naturgummi.* Entsprechend der praktischen Verwendung der Gummisorten wurde die Verdickungs-, Kleb- und Emulgierungsfähigkeit von vier Sorten Kunstgummi (Dextrin) und vier Sorten natürlichen Gummis (arabisches Gummi, Senegalgummi, ostindisches Gummi und australisches Gummi) in Vergleich gezogen. — A. Verdickungsfähigkeit. Einfache viskosimetrische Verss. führten zu dem Resultat, daſs bei 30%igen Legg. die Dickflüssigkeit der Kunstgummis gegen W. (= 1) nur 1,22—1,41 beträgt, bei arabischem Gummi 3,4, bei Senegalgummi 2,5, bei ostindischem 46 und bei australischem 1,12.

B. Klebfähigkeit. Es wurden eine bestimmte Menge gut gebrannten Gipses mit einem bestimmten Quantum 10%iger Gummilsg. angerieben und aus dieser M. gleichmäſsige Stangen gegossen. Zu jeder Stange wurden 10 g Gips und 20 ccm Legg. verwendet. Nach achttägigem Trocknen bei 20—25° wurden die Stangen an einem Ende befestigt und am anderen Ende so lange mit Gewichten beschwert, bis die Stange brach. Brechen der Stange trat ein bei einer Belastung von:

1000 g Gummi arabic.	1400 g austral. Gummi	1600 g Senegalgummi
1500 g ostind. Gummi	2000 g Kunstgummi A	1800 g Kunstgummi C

Kunstgummi besitzt sonach eine gröſsere Klebfähigkeit.

C. Emulgierungsfähigkeit. Besonders wichtig in der Medizin: Emulgierung von Ölen, Harzen etc. Man verwendet in der Regel dasselbe Quantum Gummi wie Öl oder die Hälfte des ersteren. Alle Verss. mit Kunstgummi schlugen fehl, dagegen wurden mit dem dünnflüssigen australischen Gummi Emulsionen erhalten, woraus folgt, daſs die Emulgierungsfähigkeit in keiner Relation zur Zähflüssigkeit steht.

Aus allen Verss. ergiebt sich, daſs die Verwendung des Kunstgummis als Verdickungsmittel für Appreturen, Beizen, Farben etc. nur bei der Verwendung der 3—4-fachen Menge denselben Effekt hervorruft wie Senegal- und arabisches Gummi. Kunstgummi ist für pharmazeutische Zwecke untauglich, da es keine Emulsionen mit Ölen giebt, dagegen besitzt es als Klebmittel etwa die doppelte Stärke wie arabisches Gummi. (Pharm. Z. f. Ruſsland **32**. 803—6.) HEFELMANN.

M. Konowaloff, *Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe* (III.). *Wirkung der Salpetersäure auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe* (Forts. von **93**. II. 1083). *Benzol*, mit HNO_3 vom D. 1,075 3, resp. 5 Stdn.

auf 125°, resp. 130° erwärmt, bleibt unverändert. *Toluol* giebt den Nitrokörper $C_6H_5.CH_2NO_2$. *Äthylbenzol* (K. 135—136°) liefert ein Nitroprod., dessen Kalisalz $C_6H_5.CK(NO_2)CH_3$. Das Produkt der Nitrierung gab nach Behandlung mit KOH und Abscheidung in alkoh. Lsg. mit CO_2 ein Gemenge von Phenylnitroäthan und Acetophenon. Erst nach Zers. des K-Salzes in wss. Lsg. mit H_2S und Dest. mit den Wasserdämpfen wird reines *α-Phenylnitroäthan* erhalten, K_{25}. gegen 135°; sd. unter atmosphärischem Druck unter Zers. bei 230—236°; krystallisiert bei —15° noch nicht. In h. W. wl. D^0_0. 1,1367, D^{20}_0. 1,1202, D^{30}_0. 1,1084; n_{25}. 1,521 20, Molekularrefraktion 41,379. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Das Na- und K-Salz, auch durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zu erhalten, sind in W. und A. ll. Das K-Salz krystallisiert im Exsikkator in ziemlich grofsen Prismen. Giebt mit Fe_2Cl_6, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$ charakteristische Ndd. Genauer untersucht wurde das Cu-Salz; es bildet einen amorphen, festen, rosabraunen Körper, an der Luft beständig. Das Phenylnitroäthan giebt mit $KNO_2 + H_2SO_4$ Acetophenon. Brom wirkt auf die Lösung des K-Salzes unter Bildung der Bromnitroverbindung, die, mit den Wasserdämpfen destilliert, ein zähes, schweres, bei —15° nicht erstarrendes Öl darstellt; zersetzt sich bei 150°; in konz. KOH unlösl. D^0_0. 1,5419, D^{20}_0. 1,5182; n_{22}. 1,560 54, Molekularrefraktion 49,10. Die Reduktion des K-Salzes mit Na-Amalgam, noch besser mit Zinkstaub in alkal. Lsg., beim Erwärmen liefert das entsprechende Amin (K. 186—189°), dessen Zus. durch Analyse des Chloroplatinates, $(C_8H_9.NH_2.HCl)_2PtCl_4$, bestimmt wird. — Wirkung von HNO_2 auf *Propylbenzol* (K. 157—158°) unter denselben Bedingungen. Das Prod. der Rk. wird wie oben in das K-Salz übergeführt und durch H_2S zerlegt. Das *Phenylnitropropan*, $C_9H_{11}NO_2$, ein gelbes Öl, sd. bei 25 mm ohne Zers. bei 141°; bei gewöhnlichem Druck unter partieller Zersetzung gegen 245—246°. Der Geruch erinnert an Propylbenzol. D^0_0. 1,1020, D^{20}_0. 1,0866, D^{24}_0. 1,0838; n_{24}. 1,514 775, Molekularrefraktion 45,90. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Das K-Salz krystallisiert in flachen Prismen; das Na-Salz bildet einen kleinkörnigen, weifsen Körper; beide sind in W. und A. ll. Unter den anderen Metallsalzen ist das Cu-Salz genauer untersucht; kirschroter, amorpher Körper, unl. in W. und A., in NH_3 mit blauer Farbe l. Phenylnitropropan giebt mit $KNO_2 + H_2SO_4$ Pseudonitrolreaktion. Brom wirkt auf die Lsg. des K-Salzes unter Bildung eines schweren, hellgelben Öles — $C_9H_{10}BrNO_2$ —, das in konz. Kalilauge unl. ist. Nach allen angeführten Rkk. ist vorliegendes *α*-Phenylnitropropan eine sekundäre Verb. Bei der Red. mit $SnCl_2$ in konz. HCl wird als angenehm riechendes Öl *Phenyläthylketon* erhalten (K. 214—216°; F. 18°; D^{23}_0. 1,0043), woraus auf die Struktur $C_6H_5.CHNO_2.CH_2.CH_3$ zu schliefsen. Beim Erwärmen desselben mit Zinkstaub in alkal. Lsg. wird das *α-Phenylpropylamin* erhalten, dessen K_{748}. 204—206°; D^0_0. 0,9560, D^{20}_0. 0,9424; D^{25}_0. 0,9347; n_{25}. 1,517 26, Molekularrefraktion 43,712. Farblose Fl., in W. etwas l. Das HCl-Salz krystallisiert gut aus wss. Lsgg. und schm. bei 188 bis 188,5°. Aufserdem bildeten sich beim Nitrieren auch zwei isomere Phenylnitropropane in sehr geringer Menge. — *Pseudocumol* (K. 165—166°) giebt beim Nitrieren vorzugsweise *Mononitropseudocumol (Xylylnitromethan)*, $C_6H_2(CH_3)_2.CH_2NO_2$, wie oben gereinigt. Dasselbe besteht jedoch aus einem Gemenge zweier isomerer primärer Mononitroprodd. Gelbe Fl., die allmählich braun wird. Siedet bei 40 mm unter allmählicher partieller Zers. bei 125—140°; bei Atmosphärendruck unter starker Zers. bei 240°; D^0_0. 1,1151, D^{20}_0. 1,0990; n_{20}. 1,532 21, Molekularrefraktion 46,64. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk., mit $KNO_2 + H_2SO_4$ Nitrolsäure und zeigt auch sonst die Rkk. primärer Körper. Das Amin sd. bei 218—220°; D^0_0. 0,9733, D^{20}_0. 0,9566; n_{20}. 1,535 92, Molekularrefraktion 43,90. Das HCl-Salz desselben scheidet sich aus wss. oder alkoh. Lsg. in kleinen, schneeartigen Krystallen aus, die bei 172—179° schm. (nach der zweiten Krystallisation bei 182—187°), also nicht homogen sind. Das Chloroplatinat, in k. W. wl., krystallisiert in feinen, glänzenden, gelben Blättchen.

Das Nitrat ist in k. W. wl. und krystallisiert in langen, glänzenden, feinen Prismen. F. 135—139°, resp. 120—125°. Bei der Oxydation des Nitropseudocumols mit HNO_3 bildet sich *Methylterephtalsäure (α-Xylidinsäure)*, $C_6H_3.CH_3(CO_2H)_2$ (1.3.4). Die erhaltenen Nitroprodukte sind also ein Gemenge von:

(Forts. folgt.) (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 509—46. [7/10.* 93.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Chas. Mills, *Studien über die Struktur von Azobenzol. Die Einwirkung von Brom auf Azobenzol; Bildung von Tetrabrombenzidin.* Das Azobenzol ist ein Farbstoff, dessen Färbung sich nicht aus der Regel von ARMSTRONG erklärt; der Widerspruch würde sich erklären lassen, wenn das *Tetrabromazobenzol*, wie WERIGO angiebt, farblos wäre; der Vf. fand aber, dafs der von WERIGO durch Einw. von Brom auf eine heifse konz., alhoh. Lsg. von Azobenzol entstehenden Körper nicht Tetrabromazobenzol ist, sondern *Tetrabrombenzidin*, F. 284—286°, identisch mit dem von CLAUS und RISTER 1884 dargestellten Produkt (vgl. ARMSTRONG, S. 28). Durch Behandhandlung des Tetrabrombenzidins mit Essigsäureanhydrid wurde ein Tetraacetat, $C_{12}H_4Br_4N_2(C_2H_3O)_4$, F. 306°, gebildet, welches in Bzl., CS_2 und Chlf. ll., in A. zl., in Ä. und PAe. unl. ist. Dieses Produkt entstand sehr leicht, während Benzidin zuerst nur das Diacetat, F. 317°, und erst bei längerer Einw. das Tetraacetat, $C_{12}H_8N.(C_2H_3O)_4$, F. 214—215°, giebt. Dasselbe ist wl. in Bzl. und Ä., ll. in A. und Chlf. Durch Diazotierung von Tetrabrombenzidin und Erwärmung mit wasserfreiem A. wurde Tetrabromdiphenyl, F. 189°, erhalten, welches durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessiglsg,, die bei 212—213° schm. Di-m-dibrombenzoësäure gab. Dadurch ist bewiesen, dafs Tetrabrombenzidin das Tetra-o-derivat des Benzidins ist. (J. Chem. Soc. London **65**. 51—56.) BODLÄNDER.

E. Merck, *Beitrag zur Kenntnis des Guajakols.* Vf. hat die Verss. von BÉHAL und CHOAY betr. die synthetische Darst. des Guajakols (**93**. I. 660) nachgeprüft und bestätigt die Angaben der Genannten. Der aus Methyljodid und Brenzkatechin gewonnene Monomethyläther beginnt zu krystallisieren, sobald er auf 0° oder wenige Grade unter 0° abgekühlt ist. Das reine Guajakol sd. bei 205° C., schm. bei 33° C., wird schon bei Zimmertemperatur fest und erwärmt sich, auf 0° abgekühlt bei der Krystallisation so stark, dafs die Temperatnr auf 28° C. steigt; die alkoh. Lösung (10%ige) wird mit Fe_2Cl_6-Lsg. zuerst blau, dann grün und schliefslich gelb. Behandelt man die 1%ige wss. Lsg. in derselben Weise (0,2% Fe_2Cl_6-Lsg. aus 1 g sublim. Fe_2Cl_6, 99 g W. und wenige Tropfen verd. HCl), so nimmt die aus kryst. Guajakol hergestellte Lsg. augenblicklich Blaufärbung an, die rasch madeirafarbig wird. Das käufliche Guajakol wird unter gleichen Bedingungen zwar auch blau, nimmt aber dann nur schwache Gelbfärbung an. Mit der Konzentration der Eisenlsg. ändern sich auch die Farbenreaktionen. Das käufliche Guajakol enthält etwas über 30% krystallisiertes Guajakol. (Ber. über das Jahr 1893. 11—12. Sep. Darmstadt. Januar.) PROSKAUER.

W. H. Perkin jun., *Über Hexamethylendibromid.* (Vorl. Mittl.) Veranlafst durch die Arbeit von WASSILY SALONINA (S. 270) über Hexamethylendibromid teilt Vf. seine etwas abweichende Darst. dieses Körpers mit. Trimethylenchlorobromid u. Natriumäthylat bilden in alkoh. Lsg. *Chlorpropyläthyläther*, K. 132—134°, nach der Gleichung:

$$Cl(CH_2)_3Br + NaOC_2H_5 = NaBr + Cl(CH_2)_3OC_2H_5.$$

Durch Natrium oder Kalium in Bzl. oder Ä. wird dieser Äther in *Hexamethylenglykoldiäthyläther* verwandelt, $2C_2H_5O(CH_2)_6Cl + Na_2 = 2NaCl + C_2H_5O(CH_2)_6OC_2H_5$. Der letztere Ä. wird durch rauchende HBr bei 150° gespalten und liefert *Hexamethylendibromid*, K_{20}. 135—137°. Durch Behandlung des Dibromids mit Natrium in m-Xyllsg. gewinnt Vf. eine Fl., K. 77—80°, welche nach Analyse und Eigenschaften mit dem *Hexamethylen*, K. 79,5°, identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 216—17. 5/2.]15/1.] Manchester. Chem. Lab. Owens College.) FROMM.

A. Verneuil, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzkohle.* Bei diesem bekannten Verf. zur Darst. der schwefligen Säure erhält man einen schwarzen Rückstand, aus dem Vf. *Mellithsäure* u. eine *Benzolpentacarbonsäure* darstellen konnte. Die Bildung dieser Säuren scheint namentlich an die Konzentration der Schwefelsäure und folglich an die Temperatur, bei der sich die Rk. vollzieht, geknüpft zu sein. Es ist daher gut, eine schnelle Gasentwickelung herbeizuführen, um das bei der Rk.:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

entstehende W. möglichst rasch zu entfernen. Vf. hat bei seinen Verss. auf 100 g Kohle 1400 g gewöhnliche Schwefelsäure angewandt, also etwas weniger, als sich aus der vorstehenden Gleichung ergiebt. Ein in die M. eingetauchtes Thermometer zeigt, daſs die Hauptreaktion bei 280° verläuft, erst am Schlusse der Rk. steigt die Temperatur auf 300°. Man wägt den Ballon zeitweise, und wenn er nur noch 90—100 g Substanz enthält, was nach ungefähr sechsstündigem Erhitzen erreicht ist, so ist die Operation vollendet. Die weiteren Mitteilungen des Vfs. beziehen sich nun auf die Isolierung der oben genannten Säuren. Die Honigsteinsäure, $C_6(COOH)_6$, und die Pentacarbonsäure, $C_6H(COOH)_5$ wurden analytisch und qualitativ identifiziert. (C. r. **118**. 195—98. [22/1.].) SACHSSE.

P. Friedländer und **M. Zeitlin**, *Über die Zersetzung einiger substituierter Diazobenzolimide.* Diazobenzolimid geht beim Kochen mit verd. H_2SO_4 nach P. GRIESS glatt in p-Amidophenol über:

$$C_6H_5N_3 + H_2O = HO.C_6H_4NH_2 + N_2.$$

Dieser Übergang scheint nach Vff. über das bisher unbekannte Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH (vgl. FRIEDLÄNDER, **93**. II. 816 u. L. GATTERMANN, **93**. II. 434) zu geschehen. Vff. versuchten, bei den Substitutionsprodukten des Diazobenzolimids die Rk. bei der ersten Phase festzuhalten. — o-Tolyldiazimid giebt bei der Behandlung mit H_2SO_4 nicht ohne Schwierigkeiten ein *Amidokresol*, F. 174—175°, Prismen aus Bzl., dessen Dibenzoylverb. bei 161° schm. Das Dibenzoat des *p*-Amido-o-kresols schm. bei 194°, das des *p*-Amido-m-kresols bei 161°, demnach ist das aus o-Tolyldiazimid gebildete Amidokresol mit dem letzteren identisch, und die Hydroxylgruppe in p-Stellung zum Stickstoff getreten. o-Nitrodiazobenzolimid, F. 52°, verwandelt sich mit H_2SO_4 glatt in *m-Nitro-o-amidophenol*, F. 135—136°, ll. in A., Bzl., Ä. und h. W., wl. in Lg. und W.; seine Monoacetylverb. krystallisiert aus W. in gelbroten Nadeln, beim Diazotieren wird m-Nitrophenol, F. 95—96°, gebildet. Dem Amidophenol wird die Formel ($OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3$) zugeschrieben. p-Nitrodiazobenzolimid verwandelt sich durch H_2SO_4 weniger glatt in *p-Nitro-o-amidophenol*, F. 201—202°, aus welchem durch Diazotieren und Aufkochen m-Nitrophenol entsteht. Aus m-Nitrodiazobenzolimid entsteht bei analoger Behandlung *o-Nitro-p-amidophenol*, F. 126 bis 128°, welches bei der Zers. über die Diazoverb. o-Nitrophenol liefert. Für die Auffassung als p-Amidoverb. spricht die Bildung eines Nitrochinons bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in saurer Lsg., auſserdem die Bildung eines Monoacetylderivates, F. 157—158°, bei der Behandlung mit Eg. und Natriumacetat. Bei allen bisher beschriebenen Rkk. wurden Zwischenprodukte nicht beobachtet, wohl aber bei der Zers. des o-Nitro-p-tolyldiazimids, F. 69—70°. Hierbei scheidet sich aus der

schwefelsauren Lsg. durch Verdünnen mit W. nur ein braunes Kondensationsprodukt ab, daſs sich in Säuren und Alkalien nicht mehr löst. Vff. glauben, daſs die klare schwefelsaure Lsg. leicht kondensierbares *o-Nitro-p-tolylhydroxylamin* enthält, weil erstens bei der Zers. des Diazimids glatt 2 N abgeschieden werden, und weil zweitens die schwefelsaure Lsg. sich nicht diazotieren, wohl aber durch Zinkstaub reduzieren läſst und dann m-Toluylendiamin enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 192—98. 5/2. [11/1.] Karlsruhe. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

S. C. Hooker, *Die Darstellung und Eigenschaften von Bromlapachol.* (J. Chem. Soc. London **65**. 15—20. — C. **94**. I. 205.) ARENDT.

Franz Feist, *Notizen über Reduktionsversuche mit Benzildioxim.* Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5CH.NH_2.CHNH_2.C_6H_5$, wurde bisher nicht durch Reduktion von Benzildioxim erhalten. Bei der Behandlung des Dioxims mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. erhielten GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA neben Tetraphenylaldin aus dessen Mutterlaugen durch Ammoniak eine Fällung, die sie für das Diamin ansahen. Vf. wiederholt diesen Versuch und erkennt in dieser Fällung *Diphenyloxäthylamin*, $C_6H_5.CHOH.CHNH_2.C_6H_5$, F. 160—161°. Schmelzen mit Zinkstaub und Natron spaltet das Dioxim in Benzaldehyd, Benzylamin und Benzamid; Formaldehyd wirkt bei 120—140° nicht auf dasselbe ein. Durch Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 230—250° wird das Dioxim nur in Diphenylfurazan, F. 94°, sein Anhydrid und Benzilam, F. 113—114°, verwandelt. *Diphenyläthylendiamin*, F. 90—92°, entsteht endlich durch Reduktion des α- oder des β-Dioxims mit Natrium in absol. A., sein Carbaminat schm. bei 106°, sein Chlorhydrat schm. bei 248° unter Zers. und krystallisiert mit $2H_2O$, das Platindoppelsalz krystallisiert mit $2H_2O$ und zersetzt sich bei 222—225°, ohne zu schm., das Pikrat schm. bei 220° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 213—15. 5/2. [15/1.] Zürich. Lab. d. Eidgen. Polytechn.) FROMM.

E. Merck, *Über einige Oxyphenylurethane.* Als Ergänzung zu den Mitteilungen von MERING und SCHNEEGANS (**92**. II. 367), sowie von MERING (S. 216) giebt Vf. einige Daten über die chemischen Eigenschaften der untersuchten Verbb. Die Ä. der Amidophenole wurden nach der gewöhnlichen Methode durch Einw. der betreffenden Bromide oder Jodide auf Paranitrophenolkalium hergestellt. Durch Reduktion der Nitroäther wurden die Amidoäther erhalten und als salzsaure Salze gereinigt. Die durch Alkali in Freiheit gesetzten Amidoäther wurden mit Chlorameisensäureester umgesetzt und durch Ausschütteln mit Ä. die Urethane fast rein erhalten. Es sind gut krystallisierende Verbb., in W. wl., in A. und Ä. ll., durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid leicht acetylierbar. Zum Vergleiche wurden auch die Urethane des freien Amidophenols und deren Acetylderivate dargestellt; letztere scheinen aber nicht die $CH_3.CO$-Gruppe am N, sondern in der HO-Gruppe zu haben, wofür ihre Unlöslichkeit in Alkalien spricht. Man kann Verbb. der folgenden vier Formeln unterscheiden:

I. $C_6H_4(OH).NH.COOR^1$,
II. $C_6H_4(O.COR^1)NH.COOR^1$,
III. $C_6H_4(OR^1)NH.COOR^1$ und
IV. $C_6H_4(OR^1)N<\begin{matrix}COR^1\\COOR^1\end{matrix}$.

Das *p-Oxyphenylmethylurethan*, $C_6H_4(OH)NH.COOCH_3$, weiſse Blättchen, F. 116 bis 118° C. — *p-Oxyphenylacetyläthylurethan, Neurodin*, $C_6H_4.(OCH_3CO).NH.COOC_2H_5$, F. 87°, farblose Prismen, l. in 1500 W. von 17° C. in 140 W. von 100°; hat antineuralgische Eigenschaften (S. 216). — *p-Oxyphenylbenzoyläthylurethan*, $C_6H_4(OC_6H_5.CO)NH.COOC_2H_5$, F. 137—138° C. — *p-Oxyphenylpropylurethan*, $C_6H_4(OH)NH.COOC_3H_7$, F. 102—103° C. — *p-Oxyphenylacetylpropylmethan*, $C_6H_4(OCH_3CO)NH$.

$COOC_3H_7$, F. 81—82° C. — *p-Oxyphenylisobutylurethan*, $C_6H_4(OH)NH.COOC_4H_9$, F. 120°. — *p-Oxyphenylacetylisobutylurethan*, F. 91—92° C. — *p-Oxyphenylamylurethan*, $C_6H_5(OH).NH.COOC_5H_{11}$, F. 106—107°, und das Acetylderivat, F. 63—65°. — *p-Oxyphenylbenzylurethan*, $C_6H_4(OH)NH.COOC_7H_7$, F. 155—156°. — *p-Methoxyphenyläthylurethan*, $C_6H_4(OCH_3)NH.COOC_2H_5$, F. 62—63°. — *p-Methoxyphenylpropylurethan*, $C_6H_4(OCH_3)NH.COOC_3H_7$, F. 104—105°. — *p-Äthoxyphenylmethylurethan*, $C_6H_4(OC_2H_5).NH.COOCH_3$, F. 85—87° C. — *p-Äthoxyphenyläthylurethan*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COOC_2H_5$, F. 95° C. — *p-Äthoxyphenylacetyläthylurethan*, *Thermodin*, $C_6H_4(OC_2H_5).N<^{CH_2CO}_{COOC_2H_5}$ (S. 216), F. 85—87° C., 1 Teil l. sich in 2600 Tln. W. von 20° C. u. in 450 Teilen Wasser von 100°. — *p-Äthoxyphenylpropylurethan*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COOC_3H_7$, F. 87—89° C. — *p-Äthoxyphenylamylurethan*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COOC_5H_{11}$, F. 55—57° C. — *p-Äthoxyphenylacetylamylurethan*, F. 47—48° C., $C_6H_4.(OC_2H_5).N<^{CH_2CO}_{COOC_5H_{11}}$. — *p-Isopropyloxyphenylacetyläthylurethan*, $C_6H_4.(OC_3H_7)N<^{CH_2CO}_{COOC_2H_5}$, F. 76—78° C. — *Oxynaphtyläthylurethan*, farblose, nadelförmige Krystalle, aus dem Amido-β-naphtol erhalten, und das *o-Oxäthylchinolyläthylurethan*, $C_9H_6(OC_2H_5)N.NH.COOC_2H_5$, aus o-Äthoxy-ana-amidochinolin und Chlorkohlensäureäthylester gewonnen, schm. bei 177—178°. (Ber. über das Jahr 1893. 1—10. Sep. Darmstadt. Januar.)

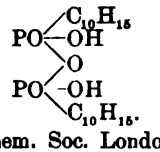
PROSKAUER.

J. E. Marsh u. **J. A. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene. IV. Phosphorderivate des Camphens* (vgl. **93**. II. 268). Phosphorpentachlorid wirkt auf Camphen unter Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppe PCl_4. Das Produkt giebt, auf 100° erhitzt, eine Verb. der Formel $C_{10}H_{14}PCl_3$ (**91**. II. 538) und unterscheidet sich hierdurch von dem sonst analogen Salicylderivat $COCl.C_6H_4OPCl_4$, welches ohne Zers. im Vakuum destilliert werden kann. Läfst man Phosphorpentachlorid statt in der Kälte in der Wärme auf Camphen wirken u. zersetzt das Reaktionsprod. durch W., so entsteht eine S. der Formel $C_{10}H_{15}PO_3H_2$, die *Camphenphosphonsäure*. Von dieser S. existieren mehrere Isomere, indem deren Eigenschaften abhängen von der Natur des Camphens, aus dem sie dargestellt wurden; aber auch dasselbe Camphen liefert zwei isomere Phosphonsäuren, die in Löslichkeit, F., Drehungsvermögen und Krystallwasser differieren. Die allgemeinen Rkk., die zur Bildung dieser Säuren führen, sind unabhängig von dem gewählten Ausgangsprod. Aus welchem Terpentin, u. auf welche Weise das Camphen, dessen Derivate nachfolgend beschrieben werden sollen, bereitet worden ist, wird nicht angegeben.

Die beiden Camphenphosphonsäuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Ä. Die in Ä. unl. α-Camphenphosphonsäure, $2C_{10}H_{15}.PO_3H_2 + H_2O$, krystallisiert aus verd. A. in weifsen Nadeln und ist l. in A., Bzl. und Chlf. Durch längere Erhitzung auf 100° verliert sie 2 Mol. Wasser und bildet die Anhydrosäure, $[C_{10}H_{15}.PO(OH)]_2O$, welche bei 184° schm., während die lufttrockne, wasserhaltige Säure bei 160° schm. Die in A. l. β-Camphenphosphonsäure, $C_{10}H_{15}.PO_3H_2$, bildet grofse, farblose Krystalle und ist in Chlf. und Benzol unl.; sie schm. bei 167° unter Zers. Das Natriumsalz der α-Säure, $C_{10}H_{15}.PO_3HNa + 4H_2O$, verliert bei 100° $4^1/_2$ Mol. W. und geht in das Salz der Anhydrosäure, $(C_{10}H_{15}PO_3Na)_2O$, über. Das Natriumsalz der β-Säure hat 5 Mol. W. und verliert dieselben bei 100°. Die Ammoniumsalze beider Säuren haben gleiche Zus. und sind wasserfrei; das der β-Säure ist in W. weniger l. als das der α-Säure. Das Bariumsalz der α-Säure, $(C_{10}H_{15}.PO_3)_2BaO$, hat 5 Mol. W. Das Zinksalz ist wasserfrei. Beide isomere Phosphonsäuren bilden sich aus linksdrehendem wie aus rechtsdrehendem Camphen; die Säuren aus rechtsdrehendem Camphen sind inaktiv, von den aus linksdrehendem haben in alkoh. Lsg. die α-Säure $[\alpha]_D$ —119°; die β-Säure —71°. Erhitzt man das Natriumsalz der β-Camphenphosphonsäure auf 160°, so zerfällt es fast quantitativ in Camphen u. Natrium-

metaphosphat. Das Natriumsalz der α-Säure zersetzt sich beim Erhitzen gleichfalls, ohne indessen gröſsere Mengen Camphen abzuspalten. Durch Erhitzung der Natriumsalze in geschlossenem Rohre werden beide in Camphen und Mononatriumphosphat, NaH_2PO_4, zersetzt. Die Zers. des β-Salzes erfolgt bei 170°, die des α-Salzes über 200°. Durch Br, Cl oder J wird das Natriumsalz der β-Säure in Phosphorsäure und einen unl. Körper verwandelt, das der α-Säure wird weniger leicht angegriffen. Die Vff. nehmen an, daſs die β-Camphenphosphonsäure ein Derivat der Orthophosphorsäure ist und die Zus. $PO\begin{cases}C_{10}H_{15}\\OH\\OH\end{cases}$ besitzt, während die α-Säure ein Derivat der Pyrophosphorsäure ist:

$$PO\begin{cases}C_{10}H_{15}\\OH\\O\end{cases}$$
$$PO\begin{cases}O\\OH\\C_{10}H_{15}.\end{cases}$$



Da die beiden Säuren nicht in einander verwandelt werden können, so rührt die Isomerie wahrscheinlich nicht nur von dem Typus der Phosphorsäure her, von dem sie sich ableiten, sondern auch von der Stellung der Phosphongruppen im Camphenkern. (J. Chem. Soc. London **65**. 35—43. Oxford.) BODLÄNDER.

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Synthetische Borneole.* Vf. geben einen Überblick über die zahlreichen, auf diesem Gebiete vorkommenden Isomerien, wie sie sich zum Teil aus ihren früheren Arbeiten, zum Teil aus den Arbeiten anderer ergeben. (C. r. **118**. 248—50. [29/1.*].) SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **E. F. Harrison**, *Beitrag zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide.* VIII. *Über Pikrakonitin* (vgl. **93**. II. 587). F. B. GROVES hat 1874 aus den Wurzeln von Aconitum napellus ein amorphes Alkaloid isoliert, welches später (1878) von WRIGHT untersucht wurde; dem Alkaloid wurde die Formel $C_{31}H_{45}NO_{10}$ beigelegt, und wegen des intensiv bitteren Geschmackes der Salze der Name *Pikrakonitin* gegeben. Eine Unters. der Originalpräparate von GROVES durch die Vff. ergab, daſs das Pikrakonitin von GROVES und WRIGHT unreines *Isakonitin* ist. Die freie Base, mehrere Salze und das charakteristische Aurichlorisakonitin, $C_{33}H_{44}(AuCl_2)NO_{12}$, wurden aus dem angeblichen Pikrakonitin dargestellt u. erwiesen sich als identisch mit den Präparaten aus Isakonitin. Aconitum napellus enthält demnach Akonitin, das nicht giftige Isakonitin, Akonin, eine sehr geringe Menge eines amorphen Alkaloids, das krystallisierte Salze bildet u. *Homisakonitin* genannt wurde, und eine beträchtliche Menge einer Base, die weder selbst krystallisiert, noch krystallisierte Salze bildet. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 58—59. 2/2.) BODL.

E. Merck, *Eurybin.* Das Eurybin ist ein Glykosid aus Eurybia moschata, einer Komposite Neu-Seelands. Es ist ein amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, in W. u. A. l., die wss. Lsg. wird durch Bleizucker nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt. FEHLING'sche Lösung wird beim Erhitzen nicht reduziert; Red. derselben tritt erst nach der Verseifung des Eurybins mit 5%iger H_2SO_4 ein.

Nach den von KOBERT angestellten physiologischen Verss. wirkt das Glykosid auf Warmblüter bei innerlicher Darreichung erst in relativ groſsen Dosen; kleinere Gaben bleiben, selbst bei subkutaner Injektion, unwirksam. Weitere Verss. sind noch im Gange. (Ber. über das Jahr 1893. 12—13. Sep. Darmstadt. Januar.) PROSKAUER.

E. Merck, *Über Ephedrin.* Das von NAGAI (**88**. 130) aus der Ephedra isolierte Alkaloid hat Vf. aus Ephedra vulgaris in gröſserer Menge dargestellt. Es bildet eine bei 255° ohne Zers. sd. krystallinische M., das Chlorhydrat schm. bei 214—215° C. Die Zus. stellt sich nach der Elementaranalyse auf $C_{10}H_{15}NO.HCl$; das $PtCl_4$-Doppelsalz schm. bei 183—184°, das Goldsalz bei 128—131° C. Letzteres zersetzt sich unter Abscheidung von Gold beim Umkrystallisieren aus HCl-haltigem W. Die Nitrosoverb. scheidet sich bei Einw. von $NaNO_2$ auf das Chlorhydrat des Ephedrins in saurer

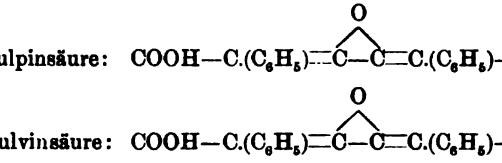
Lsg. zunächst als ölige M. ab, die dann aus Ä. zu farblosen Nadeln erstarrt. Das Ephedrin vereinigt sich mit Jodalkylen zu Ammoniumjodiden. Beschrieben werden das Dimethylammoniumjodid und -chlorid, das Gold- und Platinsalz des letzteren; ersteres schm. bei 190—192° ohne Zers., dieses bei 248° unter Zers. Es entsteht bei der Einw. von CH_3J stets nur das Ephedrindimethylammoniumjodid, $C_{10}H_{14}NO.(CH_3).CH_3J$. Mit $HgCl_2$ bildet das Chlorid ein Doppelsalz von der Zus. $C_{10}H_{14}NO.(CH_3).CH_3Cl.3^1/_2HgCl_2$.

Wird das Goldchloriddoppelsalz am Rückflufskühler gekocht, so bildet sich zunächst Benzaldehyd, der durch weitere Oxydation in Benzoësäure übergeht; daneben entsteht Methylamin. Spaltet man Ephedrin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure, so bildet sich neben Methylamin ein Öl von benzylchloridähnlichem Geruche, dessen Eigenschaften und Zus. nicht näher beschrieben sind. Die Konstitution des Ephedrins ist bisher noch nicht aufgeklärt (**89**. II. 455). (Ber. über das Jahr 1893. 13—18. Sep. Darmstadt. Januar.) PROSKAUER.

W. Percy Wilkinson, *Vorläufige Übersicht der Eukalyptusöle von Victoria.* Von 87 Proben Eukalyptusöl, deren Ursprung von verschiedenen Eukalyptusarten angegeben wird, wurden D., Drehungsvermögen, Brechungsindex, spezifisches Brechungsvermögen und das Verhalten gegen die Rk. auf Phellandren festgestellt. D^{15}. variiert von 0,853—0,932, und die überwiegende Mehrzahl der Öle hat D. 0,91—0,93. Die leichtesten Öle haben die stärkste Linksdrehung, Öle von D. 0,907 drehen nicht, und solche von höherem D. drehen meist rechts. Der Brechungsindex und noch mehr das spezifische Brechungsvermögen nehmen mit steigendem D. ab, letzteres von 0,56 bis 0,49. Die Öle, welche die Phellandrenreaktion geben, haben geringe D. und sind linksdrehend. Diese Beobachtungen lassen sich dahin deuten, dafs die Eukalyptusöle Mischungen von Cineol und Terpenen in wechselnden Verhältnissen sind. Es wurden Versuche gemacht, die Öle durch fraktionierte Dest. in ihre Komponenten zu zerlegen; es ergab sich, dafs nach mehrfach wiederholter Fraktionierung einer Erhöhung von D. in den Fraktionen aus rechtsdrehendem Öl eine Abnahme der Rechtsdrehung, resp. eine Zunahme der Linksdrehung entsprach. Eine Trennung in einfache Körper liefs sich auf diesem Wege nicht erreichen. Aus D. der Öle läfst sich angenähert ihre Zus. aus Cineol und Terpenen bestimmen, wie sich bei Unters. von künstlichen Gemischen aus Terpentinöl und Cineol ergab. Auch das spezifische Brechungsvermögen eines Gemisches läfst sich zur Bestimmung der Mengenverhältnisse von Cineol zu Terpen benutzen, und wenn für ein Öl die Berechnungen aus D. und aus dem Brechungsvermögen zu gleichen Resultaten führen, so kann festgestellt werden, ob es wirklich ein Gemisch aus Cineol und Terpen ist. Auch die Zähigkeit kann als physikalisches Unterscheidungsmittel herangezogen werden, da dieselbe für Cineol etwa doppelt so grofs ist als für Terpentin. In der That zeigten die natürlichen Öle, welche nach D. und Drehung aus fast reinem Terpen (Phellandren), resp. Cineol bestanden, nahezu die diesen Substanzen entsprechenden Zähigkeiten. Im allgemeinen steigt die Zähigkeit der Öle mit wachsendem D., d. h. mit wachsendem Cineolgehalt. Eine Zusammenstellung der Litteratur über Terpene schliefst die Arbeit. (Royal Soc. of Victoria [14/12.* 93.]; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

R. Kobert, *Ist die Wandflechte giftig, und was enthält sie?* Die Wandflechte, Physica parietina Körb., sive Parmelia parietina Ac., enthält nach älteren Unterss. 17% bitteres Extrakt, 9% Gummi und Stärke, 6% Chlorophyll, 5% W., 5,2% Gliadin, Leim, 3,5% Weichharz, 2,2% Schleimzucker, 1% Wachs, 0,5% Stearin, Spuren von äther. Öl, 3,5% Parmeliagelb (Parietin, Parmelochronin), 0,5% Parmeliarot und 46% Flechtenfaser. Vf. hält die Farbstoffe für den wirksamen Bestandteil der Flechte; ROCHLEDER und HELDT fanden darin Chrysophansäure; THOMSEN nannte den Farbstoff Parietin, STEIN nannte ihn Chrysopykrin. Da BOLLEY dieses *Chrysopykrin* für

identisch mit *Vulpinsäure* erklärt, so hat Vf. diese Säure in toxikologischer Hinsi… geprüft und sie für giftig befunden (**93**. II. 535). Die *Vulpinsäure* ist der Met… ester der *Pulvinsäure*, und diese ein inneres Anhydrid der Diphenylketipins…



Vulpinsäure: $COOH—C.(C_6H_5)=C(O)—C=C.(C_6H_5)—COOCH_3$,

Pulvinsäure: $COOH—C.(C_6H_5)=C(O)—C=C.(C_6H_5)—COOH$,

Diphenylketipinsäure, $COOH—CH.(C_6H_5)—CO—CO—CH.(C_6H_5)—COOH$, mithin … letzter Reihe ein Derivat der Oxalsäure —CO—CO—. Vf. fand sowohl die synthet… wie die aus Wolfsmoos gewonnene Vulpinsäure hochgradig giftig.

Nachdem Vf. die vom Farbstoff befreite Wandflechte für ungiftig erkannt ha… liefs er von seinem Schüler LILIENTHAL ihren Farbstoff näher untersuchen (Di… Dorp. 1893: *Ein Beitrag zur Chemie des Farbstoffes der gemeinen Wandflech…* Der Farbstoff wurde mittels Bzl. extrahiert (0,5% Ausbeute) und durch PAe., in d… er unl. ist, gereinigt. Er besteht aus mkr. kleinen, goldgelben Nadeln, l. sich … verd. Kali- und Natronlauge mit blutroter Farbe unzersetzt auf und wird beim E… dampfen mit konz. Kalilauge blau. Konz. HNO_3 giebt ein ziegelrotes, N-halti… Produkt. Der Flechtenfarbstoff ist bedeutend leichter löslich in den gebräuchlich… Lösungsmitteln als die Chrysophansäure; während ferner letztere die elementare Z… 70,87% C u. 3,94% H besitzt, lieferte der Flechtenfarbstoff 67,79% C u. 4,87% … Letzterer ist also mit Chrysophansäure nicht identisch.

Auf Grund einer Reihe von Arbeiten anderer Autoren und der Unterss. v… LILIENTHAL glaubt Vf., dafs das *Methyldioxyanthrachinon* mit Unrecht den Na… *Chrysophansäure* führt; da aber dem Farbstoffe der Wandflechte jetzt sein rec… mäfsiger Name nicht mehr zurückgegeben werden kann, schlägt LILIENTHAL … ihn den Namen *Chrysophyscin* vor. Letzteres ist ein Dioxyanthrachinon; eine For… für das Chrysophyscin wird nicht angegeben. Dasselbe ist, wie die Wandflechte selb… ungiftig. Der Farbstoff sitzt in der Flechte ausschliefslich äufserlich, so dafs man … ganze Flechte, ohne sie zu zerstören, von ihm durch Extraktion befreien kann. (… Österr. Apoth.-V. **48**. 30—38. 10/1. Dorpat.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. de Rey-Pailhade, *Chemische Eigenschaften eines alkoholischen Bierhefeextrakts…* Ein bei 0° hergestelltes, sterilisiertes Extrakt junger Bierhefe, das etwa 20% A. en… hält, zeigt Eigenschaften, die auch lebender Hefe zukommen. 1. Es entwickel… Schwefelwasserstoff in Berührung mit Schwefel in der Kälte. 2. Es entwickelt spon… tan und vor Sauerstoff geschützt Kohlensäure, und 3. es absorbiert den freien Sau… stoff der Luft. Vf. vermutet in dem Extrakt die Anwesenheit reichlicher Meng… seines *Philothions* (vgl. **89**. I. 439), über dessen physiologische Bedeutung er weit… Unterss. anstellen wird. (C. r. **118**. 201—3. [22/1.*].) SACHSSE.

E. Sorel, *Adaptation der Alkoholhefe an die Vegetation in Flüssigkeiten, di… Flufssäure enthalten.* EFFRONT hat gefunden (vgl. **92**. I. 248), dafs die Hefe anfa… unfähig ist, in einer zuckerhaltigen Fl. zu leben, die pro Liter 300 mg Fluorammoniu… enthält, dafs man sie aber durch fortgesetzte Kulturen in immer fluorreicheren Fl… daran gewöhnen kann, und dafs sie dann ein stärkeres Vermehrungs- und Gärung… vermögen erlangt. Vf. bestätigt diese Thatsachen, indem er seine Beobachtungen au… der industriellen Praxis mitteilt. (C. r. **118**. 253—55. [29/1.*].) SACHSSE.

Franz Lafar, *Biologische Studien über das Enzinger Filter.* Die Verss. ergaben, daſs das aus dem Enzinger Filter austretende filtrierte Bier relativ viel Hefezellen enthält. Beim Beginn der Arbeit werden 69%, am Ende der Arbeit 89% der Hefezellen vom Filter zurückgebalten. In derjenigen Versuchsreihe, welche das günstigste Ergebnis geliefert hatte, weist Vf. nach, daſs durch das Filtrieren in biologischer Hinsicht dennoch das Bier verschlechtert worden ist, denn das letztere reichert sich an wilder Hefe zu Anfang der Arbeit im Verhältnis von 1 (Kulturhefe) zu 24 jener, am Ende der Arbeit im Verhältnis von 1 : 3,5 an. Eine durch Filtrieren bewirkte Verminderung des Bakteriengehaltes des Bieres fand ebenfalls nicht statt. Zu berücksichtigen ist dabei noch, daſs durch das dem Filtrieren des Bieres vorangehende Wässern des Filters, insbesondere, wenn diese Operation lange andauert und dazu keimreiches W. in Verwendung kommt, der Keimgehalt des Bieres quantitativ vermehrt u. qualitativ verschlechtert wird. (Z. ges. Brauw. **17**. 10—12. 18—22. 35—37. Januar u. Februar [Nov. 1893.] Hohenheim. Physiol. Lab. kgl. Vers.-Stat. für Gärungsgew.) PROSK.

Hermann Timpe, *Die Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregärung.* (Landw. Vers.-Stat. **43**. 223—38. 24/1. — C. **93**. II. 87. 828.) SACHSSE.

M. W. Beijerinck, *Über Atmungsfiguren beweglicher Bakterien.* Bringt man in ein Reagensglas eine braune Bohne und umgiebt dieselbe mit destilliertem Wasser, so vermehren sich die auf der Bohne befindlichen Bakterien und bilden um dieselbe eine Trübung. Nach 24 Stunden entfernen sich die Bakterien immer mehr von der Bohne infolge Sauerstoffmangels, so daſs diese jetzt von einem klaren Hofe umgeben ist. Nach 48 Stunden ist derselbe 2—3 cm breit, und die Mikroorganismen haben sich in einer auſserordentlich dünnen Schicht, welche sich, von der Seite gesehen, als eine weiſse, scharf gezogene Linie markiert, angesammelt. Diese Schicht nennt Vf. ein „Bakterienniveau“ (S. 329). Ein solches ist die Resultante von drei Kräften, nämlich von der durch D. der Versuchsflüssigkeit bedingten Hinaufsteigung oder Senkung, von der durch ENGELMANN entdeckten Sauerstoffbewegung und der durch PFEFFER bekannt gewordenen chemotaktischen Bewegungen der betreffenden Mikrobien. Das Niveau bezeichnet die Stelle, wo der von oben kommende Sauerstoff und der von der Bohne aufsteigende Diffusionsstrom der Nährstoffe auf einanderstoſsen. Hierhin bewegen sich die Bakterien. Dieses Niveau ändert sich beim Zuleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff nach bestimmter Richtung. Die Höhe des Bakterienniveaus ist abhängig von dem Sauerstoffzutritt. Vf. machte u. a. Studien über das Bakterienniveau, das durch den auf Bohnen gewöhnlich gefundenen Bacillus perlibratus hervorgerufen wird; in älteren Niveaus tritt häufig noch der Bac. liquefac. vulgaris auf. Zur Feststellung der assimilierbaren Stickstoffquellen diente eine Gelatine (7%ige), die mit Dinatriumphosphat (0,025%) und 1% Glucose versetzt war; zum Studium der aufnehmbaren Kohlenstoffkörper war zu einer Dinatriumphosphatgelatine noch 0,5% Ammoniumsulfat hinzugefügt worden. Die zu untersuchenden Körper wurden entweder in Tropfen oder als Pulver auf die mittels dieser Nährgelatinen hergestellte Platten gelegt und diffundieren dann in kreisförmigen Feldern durch die Gelatine. Sind sie assimilierbar, dann beginnen die Bakterien zu wachsen, und dabei werden die Diffusionsfelder weiſslich trüb und schlieſslich undurchsichtig.

Auf der Glucoseplatte erwiesen sich sämtliche untersuchten N-Quellen als reaktionsfähig, u. zwar in verschiedenem Maſse. Ammoniumchlorid, -sulfat, -phosphat, -oxalat, -tartrat, -acetat und -citrat gaben alle sehr kräftige Auxanogramme; dann folgt die Reihe der Nitrate, schlieſslich der Nitrite, letztere sind nur in sehr groſser Verdünnung verwendbar. Pepton und Harnstoff ergaben erst durch Wochen ein überzeugendes Resultat, während ein solches bei den anderen Verbb. schon nach einem oder wenigen Tagen erhalten wurde.

Sehr scharfe Resultate lieferte die Ammonsulfatplatte mit Glucose, Lävulose,

Galaktose und Glycerin; Maltose, Dextrin, Rohrzucker und Milchzucker waren aktiv. Mannit gab erst nach sehr langer Dauer eine schwache Rk. Stickstoff-Kohlenstoffquellen zugleich sind Asparagin, Ammonmalat u. -acetat. Ammonsalze lieferte nur Stickstoff; dagegen assimilieren andere Bakterien, wie B. cyanogenus, Weinsäure begierig. Niveaus, welche mit denjenigen von Perlibratus und Vulgaris übereinstimmten, lieferten eine ganze Reihe von beweglichen Bakterien. Aber auch bei unbeweglichen Mikrobien, wie Sacchar., Mycoderma, liefs sich, wenn auch kein gewöhnliches Niveau, so doch eine sehr deutlich begrenzte Trennungsebene zwischen Nahrungs- und Sauerstoffdiffusionszone feststellen. Manche Bakterien bilden Doppelniveaus mit klarer Zwischenschicht, z. B. der Typhusbacillus und das Bacterium coli commune.

Aufser den Niveaubildungen hat Vf. auch noch eine andere Art Atmungsfigur erhalten, indem er zwischen Objektträger u. Deckglas eine so dicke Schicht von Bakterien reichlich geimpfter Nährflüssigkeit bringt, dafs die Ansammlungen schon mit bloßem Auge sichtbar werden. Die eine Seite des Deckglases wird durch ein Stückchen Platindraht etwas angehoben, damit Luft genügend zutreten kann. Man unterscheidet hierbei drei Haupttypen und zwei gemischte oder Nebentypen. Jene sind a. der Aërobientypus, b. der Spirillentypus, c. der Anaërobientypus. Nebentypen sind: der Vibrionen- und Monadentypus. Kulturen, welche mit einem Übermafs von H_2S in Kontakt sind, sowie solche, wo letzterer sowohl in der Nahrung wie als Reserve im Chromatlumkörper fehlt, nehmen Anaërobientypus an. Durch diesen Umstand entstehen in allen Präparaten nach 24 Stunden zentrale Ansammlungen. — 2. In H_2S-freien Tropfen, jedoch bei Ggw. von H_2S-Reserve, wird scheinbar Aërobientypus angenommen, wobei es jedoch, wegen fortwährend stattfindenden Individuenwechsels zwischen Rand und Innerem, nicht zu Ansammlungen kommt. 5. Bei Ggw. von einer Spur H_2S im Tropfen wird der Spirillentypus angenommen. Zum Aërobientypus gehören Bakterien, die nur dann schnell beweglich sind, wenn O_2 vorhanden ist; sobald es an O_2 mangelt, hört die Bewegung auf. Bei dem Spirillentypus sammeln sich die Bakterien zu einer ringförmigen Linie, in der eine geringere Sauerstoffspannung herrscht, als am Rande. Für den Anaërobientypus charakteristisch ist die zentral gelegene Zusammenballung; alle obligat anaëroben Bakterien scheinen beweglich zu sein. Der Monaden- oder gemischte Typus schliefst sich dem vorigen an. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **14**. Nr. 23; Wchschr. f. Brauerei **11**. 25—27. Bakter. Lab. Prefshefefabrik. Delft.) PROSKAUER.

d'Arsonval und **Charrin**, *Einwirkung von Licht und Kälte auf den Bacillus pyocyaneus.* Unter dem Einflusse des Lichtes verliert der Bacillus pyocyaneus seine chromogenen Eigenschaften. Beraubt man das Licht mittels der Schicht einer Lsg. von K-Dichromat der brechbareren Strahlen, so hat es auch seine Wirkung auf den Bacillus verloren. Starke Kälte von —40° bis —60° verändert die Form und verhindert samt nachher die Entwickelung der Kulturen. (C. r. **118**. 151—53. [15/1.*].) SACHS.

Maximilian Jolles, *Über die Desinfektionsfähigkeit von Seifenlösungen gegen Cholerakeime.* Es wurden fünf Seifenproben für die Desinfektionsverss. angewandt:

Kaliwaschseife mit . . .	67,44%	Fettsäuren,	10,40%	Alkali,	0,041%	freiem Alkali
Kalilysolseife mit . . .	68,44 „	„	9,64 „	„	0,065 „	„ „
Glycerinseife mit . . .	66,86 „	„	8,13 „	„	0,004 „	„ „
Sodatoilettenseife mit . .	66,54 „	„	7,30 „	„	0,02 „	„ „
Rasierseife mit	67,50 „	„	9,15 „	„	0,025 „	„ „

In 8%ig. Lsg. stellte sich Abtötung der Cholerakeime bei allen Seifenlsgg. in 1—2 Min. ein; nach 10 Min. langer Einw. hatten die Kaliwaschseife und Lysol schon bei 3%ig. Lsg. abtötend gewirkt und bei 30 Min. langer Einw. schon in 1%

Lsg. Die Verss. wurden auch bei verschieden hohen Temperaturen vorgenommen. Bei 30° war bei beiden genannten Sorten schon in 5%ig. Lsg. nach 10 Min. eine Vernichtung erfolgt, bei den anderen nach gleicher Dauer erst in 6-, bez. 7%ig. Lsg. Bei 50° C. wurden von sämtlichen Seifen in 0,1%ig. Lsg. nach 10 Min. die Choleravibrionen vernichtet.

Das Gesamtergebnis seiner Verss. faßt Vf. dahin zusammen, daß die Lsgg. der einzelnen Seifengattungen unter den gleichen Bedingungen (gleicher Temperatur, gleicher Wirkungsdauer und Konzentration) hinsichtlich ihrer Desinfektionsenergie gegen Cholerabakterien nur unbedeutende Differenzen zeigen. Sie sind als Choleradesinfektionsmittel für alle Fälle, wo Seifenlsgg. anwendbar sind, fast gleich brauchbar. Der große Vorzug vor anderen Desinfektionsmitteln besteht in der Leichtigkeit der Beschaffung, in der Anwendungsweise u. ihrer völligen Ungefährlichkeit. (Z. Hyg. **15**. 460—73. Chem.-mikr. Lab. Wien.) PROSKAUER.

W. Garschinski, *Können Cholerabakterien überwintern?* Cholerakulturen in 10% Gelatine, peptonisierter Bouillon und 2% Agar bei 16,2—25° und unter Lichtzutritt aufbewahrt, waren nach 3 u. selbst nach 5½ Monaten noch virulent. Ebenso verhielten sich Gelatinekulturen bei 22,5°, Bouillon- und Agarkulturen bei 37°, obwohl sich starke Degeneration zeigte. Im dunklen Eiskeller bei 2,5—5° aufbewahrte Kulturen zeigten sogar nach 3 Monaten und nach Überführung in ein neues Nährsubstrat Virulenz, wenn auch verzögertes Wachstum. Ende Oktober angesetzte Kulturen, die bei Zutritt des Lichtes der Winterkälte ausgesetzt wurden, starben teils vollständig (Bouillonkultur), teils partiell schon Mitte Dezember ab. Bei —12,78° gingen Gelatinekulturen in 4 Tagen unter, eine geringere Kälte, im Mittel —4,73° tötete in 7 Tagen noch nicht alle Keime. — Hiernach können Choleravibrionen auf einem guten Nährboden und geschützt vor Einw. anderer Bakterien in einem wenig über 0° warmen Raume überwintern, an offener Luft dagegen in unserem Klima nicht. Starke Fröste bis —30° ertragen diese Bakterien nicht, und durch Fröste von —15—16° werden sie innerhalb einiger Tage getötet. (Pharm. Z. f. Rußland **33**. 5—6.) HEFELMANN.

M. Jakowski, *Beiträge zur Lehre von den Bakterien des blauen Eiters.* Aus dieser Arbeit seien die wenigen chem. Unterss. über die Stoffwechselprodd. des *Bacillus pyocyaneus* hervorgehoben. In Bouillon entwickelten die Bacillen neben H_2S u. Methylmerkaptan ein Gasgemenge, welches aus 18,45% H und 81,55% CO_2 bestand. In den Kulturflüssigkeiten fanden sich unbedeutende Spuren von A., aromatische Oxyverbb., deren Natur nicht näher untersucht worden ist, Skatol, Buttersäure, Skatolessigsäure, sobald das Wachstum der Bakterien bei Abwesenheit von O_2 in einer CO_2-Atmosphäre vor sich ging. Bei Luftzutritt war Skatolessigsäure nicht vorhanden. Der blaue Farbstoff, das Pyocyanin, tritt intensiver auf, wenn man die Bacillen durch den tierischen Organismus geschickt hatte.

Wichtig ist, daß der Bac. pyocyaneus ohne Luftzutritt zu wachsen vermag; er kann also im Darmkanal existieren und die Zers. der darin vorhandenen Eiweißsubstanzen beeinflussen. (Z. Hyg. **15**. 474—94. Warschau.) PROSKAUER.

T. F. Hanausek, *Thermogene Bakterien als Erzeuger der Selbsterhitzung.* Nach F. COHN beruht die Selbsterhitzung von Gras, Wolllappen, Malz u. dgl. auf Fermentationen, welche durch thermogene Mikrophyten hervorgerufen werden. Nach COHN zeigt weder trockene, noch feuchte Baumwolle beim Lagern Temperaturzunahme; die Selbstentzündung von Baumwolle kommt nach HAEPKE nur den durchfetteten Massen zu. Mit Staub, Kapseln und Samenresten verunreinigte Baumwollfasern erhitzten sich, mit W. angefeuchtet, nach 24—30 Stunden, wie Vf. beobachtete, auf 67,2° C.; von da an sank die Temperatur wieder. Aber auch Wolle und Seide sind Selbsterhitzungen ausgesetzt. Bei der Temperaturerhöhung nimmt man Trimethyl-

amingeruch wahr. COHN erkannte Mikrokokken als die Ursache der die Erhitzung bewirkenden Fermentationen; nach der Sterilisation oder nach Abschluſs der Luft, die die Kokken zu ihrer Entw. brauchen, hört die Selbsterhitzung auf. Die Mikroben gelangen mit dem auf der amerikanischen Baumwollenfaser befindlichen Staube in die Baumwolle. Der Erreger der Selbsterhitzung des Heues ist wahrscheinlich der zu den Bodenbakterien gehörige Heubacillus. Zu den thermogenen Mikroorganismen gehört auch das Amylobakter, welches bei der sogen. Röste der Faserstoffe die Hauptrolle als Fermentator übernimmt. Von den Saccharomyceten und Aspergillusarten hat man gleichfalls schon wärmeerzeugende Wirkungen nachgewiesen (vergl. BERTHELOT, S. 347). (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **8**. 15—16. 28/1.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Bokorny, *Chemisch physiologische Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse.* Es wurden mehrere organische Stoffe, vorzugsweise solche, die bei der Fäulnis auftreten, auf ihre Fähigkeit geprüft, das Wachstum von *Algen* bei Zutritt von zerstreutem Licht und Ausschluſs von CO_2 zu unterhalten. Die Algen waren vorher von Stärke befreit worden; als Kennzeichen der Ernährung der Algen durch die zugefügten Nährstoffe diente der mikr. Nachweis von Stärkebildung, die Abnahme der organischen Substanz in der Nährflüssigkeit, die Zunahme der Trockensubstanz u. die allgemeine Beschaffenheit der Kulturen. Spaltpilze, die die organischen Stoffe hätten aufnehmen und durch die von ihnen gebildete CO_2 die Ernährung der chlorophyllhaltigen Pflanzen hätten bewirken können, wurden durch niedrige Temperatur, 5—8°, ferngehalten. Als gute Nahrstoffe erwiesen sich Glycerin, Weinsäure, Äpfelsäure, Asparaginsäure, Leucin, *Glykokoll* und *Tyrosin*; aufserdem wurden von den Algen assimiliert Methylalkohol, formaldehydoschwefligsaures Natron, Methylal, Glykol, Glyoxalsäure, Rohrzucker, Acetessigester, *Essigsäure*, Propionsäure, *Milchsäure*, Buttersäure, Bernsteinsäure, *Baldriansäure*, Citronensäure, *Harnstoff*, *Leucin*, Kreatin, Hydantoin, Urethan, *Trimethylamin*, *Pepton* u. Phenol. Die durch den Druck hervorgehobenen Stoffe treten bei der Fäulnis auf, und deshalb ist ihr Verbrauch durch die Algen von besonderer Wichtigkeit. Bei Säuren wurden nur dann positive Resultate erhalten, wenn dieselben durch Ätzkalk neutralisiert wurden. Manche Stoffe, z. B. Harnstoff, die in gröfseren Konzentrationen die Algen töten, dienen in sehr verd. Lagg. als Material der Stärkebildung. Kein Stärkeansatz wurde durch folgende Stoffe herbeigeführt: Paraldehyd, Erythrit, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Amylalkohol, Äthylalkohol (?), *Phenylessigsäure*, Hydrozimmtsäure, *Indol*, *Scatol*, Chinasäure, Methyloxychinizin, Anilin, Pyridin und Antipyrin. Mit Ausnahme der Alkohole sind die genannten Stoffe Gifte für die Algen. Die *Diatomeen* benutzen Glykokoll, Milchsäure, Buttersäure, Asparaginsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure u. Harnstoff als Nährstoffe und bilden daraus Fett. Dafs auch *Phanerogamen* gelöste organische Substanz als Quelle der Stärkebildung benutzen können, geht aus Verss. von BÖHM, A. MEYER, E. LAURENT, SCHIMPER, STUTZER, BÄSSLER und dem Vf. hervor. Es ergiebt sich demnach, dafs die assimilierende Thätigkeit chlorophyllhaltiger u. davon freier Pflanzenzellen sehr wesentlich an der Selbstreinigung der Flüsse beteiligt ist. (Chem.-Ztg. **18**. 21—22. 34—36. 53. 70—71.) BODLÄNDER.

Georgio Roster, *Das Leitungswasser von Florenz.* Vf. teilt Analysen dieses Leitungswassers mit, die er in seiner Eigenschaft als hygienischer Experte der Stadt Florenz angestellt hat. (L'Orosi **16**. 361—81. November 1893.) SACHSSE.

Enrico Ferrati, *Über den Gewichtsverlust des Fleisches beim Erwärmen.* Bei Stubentemperatur besitzt das Rindfleisch eine gröfsere Tendenz, Saft abzuscheiden, als das Kalbfleisch und Schweinefleisch. Bei Temperaturen bis 40° verliert das Kalbfleisch mehr an Gewicht, als die beiden anderen Fleischsorten. Zwischen 50—70° gleichen sich die verschiedenen Fleischarten sehr, indem hier der Gewichtsverlust am gröfsten ist; er nimmt bei allen Fleischsorten mit geringen Differenzen wieder gegen die Siedetemperatur hin ab. Der Gewichtsverlust beträgt in Prozenten:

		Rindfleisch	Kalbfleisch	Schweinefleisch
Bei halbgarem Fleisch . .	60° C.	28,3	26,8	21,6
„ garem Fleisch	70° C.	31,3	39,2	32,0
„ garem Fleisch	90° C.	47,3	47,3	43,1

Einen Einfluſs des Fettgehaltes dabei lassen die Verss. nicht erkennen. Bei Schweinefleisch wächst der Verlust von 90—100° wenig, von 100—110° auch nur langsam, dann von 100—120° wieder erheblicher. Beim Rind- und Kalbfleisch wurde ein von 100—120° wachsender Gewichtsverlust konstatiert. Temperaturen bis zu 115° C. verändern die Extraktivstoffe des Fleisches in günstiger Weise; erhitzt man darüber hinaus, so nimmt der Wohlgeruch des Fleisches und der Brühe wieder ab. Die über 100° liegenden Temperaturen haben aber den Nachteil, daſs sie das schon bei 100° erheblich geschrumpfte Fleisch noch mehr zur Kontraktion veranlassen.

Das Fleisch zeigt ferner nach überstandener Totenstarre durch die Hitze einen gröfseren Gewichtsverlust, als vor derselben; die gröfsere Zartheit totenstarren Fleisches muſs also auf innere chemische Veränderungen bezogen werden. Auf die einzelnen Organe wirkt die Hitze in ungleicher Weise ein; die Lunge erleidet z. B. kaum $^1/_3$ von der Gewichtsabnahme, wie das Herz. (Arch. Hyg. **19**. 317—25. Rom. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

J. W., *Magermilchbrot.* Nimmt man zum Anmachen des Brotteiges statt W. Magermilch, die 4% Eiweifs enthält, so erlangt man ein eiweifsreicheres Brot, als auf gewöhnlichem Wege, das einen ausgesprochenen Brotgeschmack und keinerlei fremdartigen Beigeschmack, wie das Aleuronatbrot, besitzt. Ein Vorteil liegt für den Bäcker besonders in der Ersparnis von Mehl. In der Schweiz würden jährlich 3—400 000 Zentner Mehl nach diesem Verf. erspart werden können. (Schw. Wchschr. Pharm. **32**. 7—8.) HEFELMANN.

Franz Adam, *Gehalt von Gemüsekonserven an Blei, Kupfer und Zinn.* Es enthielten in 1 kg saftiger Konserve:

	Sn	Cu	Pb		Sn	Cu	Pb
	Milligramme				Milligramme		
Grüne Erbsen . . .	53	Spur	—	Grüne Erbsen . . .	Spur	—	Spur
Jardinières	119	Spur	—	Fisolen	117	106	—
Grüne Erbsen . . .	31	Spur	—	Grüne Erbsen . . .	36	—	—
Grüne Erbsen . . .	71	—	—	Artischocken . . .	65	—	12
Geschnittene Fisolen.	110	—	—	Ausgelöste Fisolen .	150	Spur	—
Tomaten	68	66	56	Schnittbohnen . . .	140	Spur	—
Grüne Erbsen . . .	Spur	—	Spur	Grüne Erbsen . . .	78	—	—
Fisolen	176	—	28	Grüne Erbsen . . .	58	35	—
Spargel-Fisolen . .	163	Spur	—	Zugehörige Fl. . .	58	Spur	—

(Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 277; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 202—3.) PROSKAUER.

K. Amthor und **J. Zink**, *Verfälschung von Himbeersaft.* Die Verfälschung geschieht vielfach in der Weise, daſs der Saft stark mit W. versetzt u. mit Malvenfarbstoff oder Kirschsaft nachgefärbt wird. Die Fälschung durch Wasserzusatz kann

mittels der Bestimmung des Säuregehaltes, sowie auch des Aschen- u. P_2O_5-Gehaltes erkannt werden. Eine Anzahl reiner Proben von Himbeersaft lieferten folgendes Ergebnis:

Jahrgang	Säure berechnet als Prozente		Asche, Prozente	P_2O_5, Prozente
	Weinsäure	Äpfelsäure		
1888	0,9375	0,8375	0,17	0,0091
1889	0,6825	0,6075	0,198	0,0168
1890	0,8775	0,7839	0,271	0,0090
1890	0,8700	0,7771	0,409	0,0312
1890	0,8025	0,7168	0,207	0,0175
1891	—	—	0,198	0,0157
1891	0,6900	0,6164	0,193	0,0110
1891	1,2075	1,0786	0,254	0,0216
1892	0,9300	0,8297	0,259	0,0191
1892	0,6300	0,5627	0,170	0,0103
1892	0,9000	0,8040	0,206	0,0134
1892	0,9150	0,8174	0,234	0,0101
1892	0,8575	0,7660	0,1890	0,0123
1892	0,6750	0,6029	0,1920	0,0104
1892	0,8850	0,7905	0,2570	0,0128
1892	0,6750	0,6029	0,1516	0,0066
1892	0,6450	0,5761	0,1624	0,0105
1892	0,9525	0,8508	0,1633	0,0184
1892	0,8700	0,7771	0,1760	0,0131
1892	0,3500	1,2060	0,1940	0,007

(Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 130; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 241.)
PROSKAUER.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke, F. Butter und **M. Scholtz**, *Fälschungen in Deutschland II* (vgl. S. 296). *Brot.* Roggenbrot, Schwarzbrot und Semmel wurden, weil nicht vollkommen ausgebacken, gerügt. Roggenbrot zeigte 34—44% W. und 0,43—1,23% Asche, Schwarzbrot 40,5—42,3% W. u. 1,36—1,68% Asche, Weifsbrot 29—33% W. und 0,94—1,54% Asche. Brot mit ausgedehntem Wasserstreifen wurde beanstandet. Von der Festlegung eines Maximalwassergehaltes sehen Vff. ab. — *Butter* war verdorben, mit NaCl und mit fremden Fetten verfälscht. Der Säuregrad der ganzen Butter ist nur wenig niedriger als der des filtrierten Butterfettes. Eine stark ranzige Butter zeigte, obwohl sie frei von fremden Fetten war, die abnorme REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Zahl 18,42. — *Margarine* entsprach den Forderungen des Kunstbuttergesetzes. WOLLNY'sche Zahlen 0,82—1,11. — *Gebrauchsgegenstände.* Tapeten und Stoffe waren giftfrei, Spielzeug dagegen war mit Mennige angestrichen. Beschädigte Stoffe enthielten viel H_2SO_4, die teilweise durch Einw. der Luft in $(NH_4)_2SO_4$ übergegangen und deshalb mit Methylviolett u. Methylorange nicht mehr nachzuweisen war. — *Seife* wurde auf Erfüllung der Lieferungsbedingungen hin untersucht. Talgseife, reine Kernseife soll mindestens 60% Fettsäuren zeigen und so ausgetrocknet sein, dafs sie bei Ggw. von Luft 5 Tage bei 22,5° höchstens 5° verliert. Sodaseife: Fettsäuregehalt wenigstens 80%, Wasserverlust in 5 Tagen bei 18° höchstens 4%. Grüne Seife: Fettsäuregehalt über 40%. Alle Seifen müssen frei von Verfälschungen sein. Keine Sodaseife erfüllte die Anforderungen, die Talgseifen genügten, die grünen Seifen waren meist zu arm an Fettsäuren, weil sie mit Harz und Stärke verfälscht waren. — *Gewürze.* Pfeffer war verfälscht durch Vermahlen mit fremden Stoffen. — *Gewürzersatz.* I. Mischung: 1 Pfund Pfeffer, $1^1/_4$ Pfund Cassia, 8 Pfund Zucker, 6 Pfund Salz. II. Pfeffersurrogat: 2 Zentner Palmkernmehl, 3 Pfund Cayenne, 3 Pfund Frankfurter Schwarz, 1 Pfund giftfreies

Grün, 1 Pfund Umbrabraun. III. Pimentsurrogat: Birke wird ausgekocht, gedörrt, gestofsen, mit Zucker gemischt u. eine Kleinigkeit Nelkenstiele zugesetzt. IV. Cassialigneasurrogat: Mahagonispäne werden erst cylindert, der Rest gestampft und weiter wie oben verfahren. Zum vollen Stampf kommen 3 Pfund Farinzucker. V. Macisblumensurrogat: Gerösteter Zwieback. — *Safran* war mit W. beschwert und zeigte 17—22% W. Reiner Safran zeigte höchstens 15% W. — *Mohn* mit 8,31% Asche und 2,28% unl. Asche war nach Aussage eines Bäckereisachverständigen untauglich zu Backzwecken. — *Honig* befand sich in Zers. und zeigte Hefezellen. — *Wachs* war mit Talg und Ceresin verfälscht. — *Schweineschmalz* unverfälscht, aber zum Teil verdorben. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 74—76. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Fälschungen in Österreich-Ungarn.* (Schluſs von S. 297.) *Kaffeesurrogate.* Nach einem patentierten Verf. wird Gerstenmalz nach vorgängiger Imprägnation mit Extrakt aus Kaffeeschalen und Kaffeeblättern geröstet. Es entsteht dadurch ein caffeïnfreies Surrogat, das den Geschmack, die Farbe und das Aroma echten Kaffees besitzt. Ein unter dem Namen Saporkaffee in den Handel gebrachtes Surrogat enthält wie der erwähnte Malzkaffee etwa 62% l. Stoffe, aber aufserdem 2,8% Fett u. besitzt einen ausgesprochen kaffeeartigen Geruch. — *Mehl.* Fälschungen wurden nicht beobachtet, wohl aber Verunreinigungen durch Trespe und Mutterkorn und Schimmelpilze. Cakesmehl ergab sich als amerikanisches Maismehl mit 5,32% Asche, darunter 0,41% Alaun und viel $MgCO_3$. Giftiges Mehl enthielt 1,77% Zinkweifs. — *Milch*, verfälscht durch Abrahmen und Wässerung. — *Petroleum*, eine sehr gute Sorte entflammte über 42° und ergab eine Kerosinfraktion (150—270°) von 88%. — *Speiseöl* war sehr ranzig und mit Sesamöl verfälscht. — *Wachs*, gefälscht mit Stearinsäure und Paraffin. — *Wein*: es wurden verdorbene, gallisierte, mit W. verd., gesprittete und mit (2,06%) Glycerin gesüfste Weine beanstandet. Süfsweine enthielten künstliche Zuckerarten, Saccharin, Zink etc. Weine, die sehr wenig Weinsäure, sehr viel Asche und viel Gesamtsäure zeigten, wurden als des Verschnitts mit Obstwein verdächtig begutachtet. (Rev. intern. falsific. **7**. 76—78. Wien. Lab. des Österr. Ap.-Ver.) HEFELMANN.

Julien Delaite, *Fälschungen in Belgien. Butter* war häufig mit Margarine gefälscht. Verdächtige Proben zeigten die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen 21,4, 23,5, 21,89 und 22,75, die verfälschten solche von 2,2 bis 18,92, reine Naturbutter im Mittel 29,8. — Sogen. Saison-*Bier* zeigte nur 1,45—1,50% A. und 1,45—1,50% Extrakt. Auch Saccharin wurde in mehreren Proben gefunden. Bier, bei dem Malz durch Zucker ersetzt worden war, enthielt bei 6,14% Extrakt nur 0,12% Asche, 0,045% Eiweifs und 0,014% P_2O_5, während bei reinem Bier der Eiweifsgehalt selten unter 0,8% vom Extraktgehalt und der P_2O_5-Gehalt im Durchschnitt 30—33% von der Asche ausmacht. — *Bonbons* waren stets mit geringen Mengen As-freien Teerfarben gefärbt. — Gemahlener *Kaffee* enthielt 9,99% W., also 5% über das zulässige Mafs. — *Cichorie* war mit erdigen Stoffen verfälscht und ergab bis 15% Asche, während gute Cichorie weniger als 10% Asche aufweist. — *Schokolade* enthielt 10% Kartoffelstärke. — *Konserven* erwiesen sich als Pb-frei. — *Gewürze.* Safran war mit Honig und $BaSO_4$ beschwert und lieferte 19,42 und 17,42% Asche; eine andere Probe mit 14,7% Asche enthielt wenigstens 50% fremde Pflanzenstoffe. Zimmtpulver führte 5% Sand und aufserdem andere prismatische Fremdkörper mit sich. — *Senf* war mit 20—30% Mehl verfälscht und mit Curcuma gefärbt worden. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 78—80. Lüttich.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

E. B. Truman, *Ein Apparat zur Extraktion und Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.* (J. Chem. Soc. London **65**. 43—51. — C. **94**. I. 225.) ARENET.

E. Alessandri, *Eine Modifikation des Permanganatverfahrens bei der Bestimmung organischer Substanzen im Trinkwasser.* Vf. bereitet eine Lsg. von 0,210 g Kaliumpermanganat in einem Liter W., 0,2 g entsprechen 0,399 g Oxalsäure, Vf. wendet also etwas mehr an und hält diesen kleinen Überschuſs von 0,01 g für nötig, teils weil das Permanganat, teils weil das W. zur Lsg. desselben nicht ganz rein ist. Mit dieser Lsg. wird nun direkt titriert, also ohne darauffolgenden Zusatz einer Normaloxalsäurelsg., den das bekannte KUBEL'sche Verf. vorschreibt. Man nimmt 100 ccm des zu prüfenden W. und kocht mit 10 ccm verd. Schwefelsäure wenigstens 5 Min. lang oder länger, wenn das W. Nitrite enthält. Dann setzt man tropfenweise die Permanganatlsg. zu, wobei die Fl. weiter kocht. Auch nachdem die Fl. eine schwache Färbung erlangt hat, läſst man noch 6—7 Minuten kochen. Dann läſst man 5 Min. stehen und beobachtet, ob die Fl. gefärbt bleibt. Vf. hat vergleichende Verss. mit der Methode von KUBEL gemacht und hat genaue Resultate erhalten. (L'Orosi **16**. 397—400. Dezember 1893. Pavia.) SACHSSE.

Oscar Piloty, *Quantitative Analysen durch Elektrolyse.* Die quantitativen elektrolytischen Verfahren A. CLASSEN's waren in letzterer Zeit, besonders von F. RÜDORFF, (**93**. II. 622), abfällig kritisiert worden, während NISSENSON und C. RÜST (**93**. II. 493. 1103) und H. FREUDENBERG (**93**. II. 675) die Genauigkeit derselben bewiesen. Zur Klärung der Streitfrage hat Vf. im CLASSEN'schen Laboratorium eine Reihe von elektrolytischen Bestimmungen und Trennungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

	Dauer der Analyse.	Durch Elektrolyse gefunden. Prozente.	Auf andere Weise gefunden. Prozente.
1. Cu in Kupfersulfat	$1^1/_4$—$1^3/_4$ Std.	25,31—25,41	25,39
2. Fe in Eisenoxydkaliumoxalat	2 Stunden	11,30—11,39	11,39
3. Ni in Nickelammoniumsulfat	„	15,11—15,19	15,15
4. Pb in Bleinitrat	3—4—12 Std.	72,26—72,39	72,24
5. Hg in Quecksilberchlorid	„	73,61—73,75	73,85
6. Ag in Silbernitrat	12 Stunden	63,32	63,53
7. Cd in Kadmiumoxalat	50—60 Min.	44,59—44,69	—
8. Zn in Zinkammoniumsulfat	—	16,5 —16,86	16,59
9. Sn in Zinnammoniumchlorid	4—12 Stund.	32,54—32,67	32,54
10. Sb in Antimontrisulfid	3—12 Stund.	72,34—72,85	72,58
11. Sb in Antimontrioxyd	—	83,61	83,54
12. Cu neben je 0,5 g Fe-Salz	$2^1/_2$ Stunden	25,33	25,39
13. Cu neben je 0,5 g Fe-, Ni-, Co-Salz	3 Stunden	25,63—25,77	25,39
14. Fe neben 0,5 g Chromalaun	4 „	14,27	14,28
15. Fe neben 0,5 g Alaun	4 „	14,53	14,28
16. Ni neben Chromalaun	4 „	15,44	15,15
17. Pb [0,6—0,7 $Pb(NO_3)_2$] neben 0,4 bis 0,5 $CuSO_4$	5 „	72,42—72,7	72,24
18. Sb (0,3—0,5 g Sb_2S_3) neben 0,2 bis 0,5 g Sn-Salz	5 „	72,6 —72,83	—
19. Sb (0,8 g Sb_2S_3) neben 0,5—0,6 g Na-Arseniat		72,69—72,86	—

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 280—82. 5/2. [25/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HEFELM.

Arthur Bornträger, *Nochmals über die Anwendung des Weinsteins für die Stellung der Normallaugen.* Gegenüber den Einwendungen von PARSONS (**93**. II. 897. 937) u. SALZER (**93**. II. 982) hebt Vf. hervor, daſs die Herstellung eines reinen Kaliumditartrats keinerlei Schwierigkeiten macht und daſs eine leichte Kontrolle der Reinheit des Ditartrats dadurch gegeben sei, daſs dasselbe nach dem Calcinieren die gleiche Menge Normalsäure erfordere wie vorher Normallauge. (Z. angew. Ch. 1894. 54—55. Portici 15/1.) BODLÄNDER.

J. J. Kasass, *Über Salzsäurebestimmung im Magensaft.* Wirkt HCl auf K-Ditartrat ein, so wird dieses zers., und es entstehen neben frei bleibender HCl KCl u. Weinsäure. Die Gesamtacidität des HCl enthaltenden Gemisches erscheint nach Zusatz von K-Ditartrat erhöht, wenn man die Acidität des Weinsteins auſser Betracht läſst:

$$C_4H_5KO_6 + 3HCl = KCl + 2HCl + C_4H_6O_6.$$

Betrug der Säuregrad der Fl. vor Zusatz von K-Ditartrat a und nach dem Zusatz b, so beträgt die Menge der freien HCl (b—a) × 3. Die Ggw. organischer Säuren, Essig- oder Milchsäure, stört diese Rk. nicht. Eine Umsetzung im Sinne obiger Gleichung findet im Magensafte statt. Künstliche Eiweiſskörper enthaltende Gemische, in denen neben gebundener HCl auch noch freie HCl enthalten war, erhöhten auf Zusatz von Weinstein stets ihre Acidität. — Ausführung: 1. 10 ccm Magensaft werden mit NaOH-Lsg. titriert (a). 2. 12 ccm Fl. mischt man mit 6 ccm 95% A., zum Gemisch fügt man überschüssigen Weinstein, schüttelt durch u. läſst eine Stunde stehen. Darauf filtriert man und bestimmt in 15 ccm (10 ccm ursprüngliche Fl.) die Acidität (b). — Da aber Weinstein in dem verd. A. nicht unl. ist, so ist die Korrektur durch einen blinden Vers. wie unter 2. festzustellen (c). Man erhält die Menge der freien HCl also nach folgender Gleichung:

$$x = [(b—c)—a \times 3.$$

Die Resultate kamen denen nach GÜNZBURG's Verf. recht nahe. Nach einem EWALD'schen Probefrühstück wurden im menschlichen Magen gefunden: 0,02—0,04%, auch 0%. Bei gesunden Menschen ist der Gehalt an freier HCl häufig gleich 0, in jedem Falle aber kleiner als nach dem SJÖQUIST'schen Verf. HCl bindet sich jedenfalls sehr rasch mit den Eiweiſskörpern der Speise, und nach SJÖQUIST wird vermutlich ein groſser Teil der gebundenen HCl mitbestimmt. (Pharm. Z. f. Ruſsland **33**. 21—22.) HEFELMANN.

F. W. Schmidt, *Über die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse.* Zur Umwandlung von Metallsulfiden in Metalloxyde waren bisher ziemlich umständliche Verff. in Gebrauch: Lösen in Säuren, Verjagen des H_2S und Fällen des Metalles als Hydroxyd oder Carbonat. Auch das Verfahren von ROSE, nach welchem die Metalle durch Erhitzen ihrer getrockneten und mit S gemischten Sulfide im H-Strom bestimmt werden, ist noch umständlich. Vf. versuchte, die Umwandlung der Sulfide in Oxyde auf trockenem Wege nach dem Verf. von BUNSEN (LIEBIG's Ann. **106**. 1) zu erreichen, durch Glühen der trockenen Sulfide mit trockenem, gelbem HgO. Es ergab sich, daſs im allgemeinen die Metallsulfide nur schwierig quantitativ in reine Oxyde verwandelt werden. Die Oxyde enthielten meistens basische Sulfate. Bessere Dienste als HgO leistete schon eine Gemenge von 1 Tl. $Hg(NO_3)_2$ mit 2 Tln. HgO, da die Oxyde in diesem Falle nur noch Spuren von SO_3 enthielten.

Schlieſslich gelangte Vf. zu einem Verf., das auf der Einw. von ammoniakal. Quecksilbercyanidlsg. auf die feuchten Metallsulfide beruht. Als Reagens kommt eine k. gesättigte Lsg. von $Hg(CN)_2$ in NH_3-Fl. zur Anwendung. Behandelt

man feuchtes Metallsulfid mit ammoniakal. $Hg(CN)_2$-Lsg., so tritt folgende Umsetzung ein:

$$M^{II}S + Hg(CN)_2 = M^{II}(CN)_2 + HgS.$$

Dämpft man die M. ein und glüht den Rückstand, so wird das entstandene Metallcyanid in Metalloxyd übergeführt und zugleich das flüchtige HgS mit dem überschüssigen Reagens verdampft:

$$M^{II}(CN)_2 + O = M^{II}O + (CN)_2.$$

Intermediär wird das Metallcyanid, z. B. $Cu(CN)_2$, $Bi(CN)_3$, zu Metallschwamm reduziert, der aber wegen seiner porösen Beschaffenheit sofort, und zwar quantitativ zu Oxyd verbrennt. Ebenso wie sich manche Metallsulfide in KCN-Lsg. auflösen, ohne daß KSCN gebildet wird, tritt auch hier kein $Hg(SCN)_2$ als Nebenprod. auf, und obwohl reines $Hg(CN)_2$ beim Verglühen braunschwarzes Paracyan hinterläßt, liefert ammoniakal. $Hg(CN)_2$-Lsg. beim Glühen überhaupt keinen Rückstand. Beim Lösen von $Hg(CN)_2$ in NH_3-Fl. entsteht eine Verb. von $Hg(CN)_2$ mit NH_3, die sich beim Stehen der k. gesättigten Lsg. oder beim Erkalten der h. gesättigten Lsg. in langen Krystallen abscheidet. Zus. $Hg(CN)_2.NH_3$. VARET erhielt beim Überleiten von NH_3 über gepulvertes $Hg(CN)_2$ farbloses, amorphes $Hg(CN)_2.2NH_3$, übersah jedoch, daß diese Verb. beim Einwirken von konz. NH_3 kryst. wird. Die Verb. $Hg(CN)_2NH_3$ ist swl. in W., wird durch H_2S sofort schwarz gefällt, bei Ggw. von HCl jedoch erst gelb, dann weiß, und erst beim weiteren Einleiten von H_2S schwarz gefällt. Die Zwischenprodd. scheinen Sulfocyanide des Hg zu sein, die den weißen Sulfochloriden entsprechen würden.

Ausführung der quantitativen Bestimmungen mit ammoniakal. $Hg(CN)_2$. Das abfiltrierte und ausgewaschene Metallsulfid wird noch feucht samt Filter in einen tarierten Tiegel gebracht und mit so viel Reagens übergossen, daß Filter und Nd. eben davon bedeckt werden, worauf man auf einer Asbest- oder Fe-Platte, die durch kleine Gasflämmchen geheizt wird, zur Trockne verdampft. Die trockene M. erhitzt man über freier Flamme, event. zuletzt über dem Gebläse, bis keine Dämpfe mehr entweichen.

1. *Kupfer.* Betreffs des Auswaschens des CuS empfiehlt Vf. (was F. RASCHIG schon vor 10 Jahren vorgeschlagen hat. D. Ref.), mit durch HCl angesäuertem H_2S-Wasser zu operieren. Resultate exakt. — 2. *Zink.* Wurde Zn als ZnS mit gelbem Schwefelammonium gefällt, so enthält das ZnO stets H_2SO_4. (Für die Fällung des Zn als ZnS mittels Schwefelammonium wird weißes oder ganz schwach gelbes Reagens vorgeschrieben. D. Ref.) Vf. fällte ZnS nach CL. ZIMMERMANN (LIEBIG's Ann. **199**. 1.) aus absolut neutraler Lsg. bei Ggw. von NH_4SCN mit H_2S so, daß auf 0,1 g ZnO 0,5 g NH_4SCN kamen, und die Lsg. nicht mehr als $^1/_4$% NH_4SCN enthielt. Das auf diese Weise erhaltene ZnS lieferte nach dem Verf. Vfs. völlig reines ZnO. (CL. ZIMMERMANN wandelt das nach seinem Verf. erhaltene ZnS wie folgt in ZnO um: Lösen des feuchten ZnS in h. konz. HCl, Filtrieren, Eindampfen des Filtrats mit feuchtem HgO und Glühen des Rückstandes. D. Ref.) 3. *Wismut.* Bei Einw. von ammoniakal. $Hg(CN)_2$-Lsg. auf Bi_2S_3 und Verglühen des Rückstandes tritt stets metallisches Bi auf. Man erhitzt hier den Rückstand über kleiner Flamme, bis das Verglimmen aufgehört hat, löst den Rückstand in HNO_3, dampft ein, verglüht vorsichtig, zuletzt auf dem Gebläse, wobei Bi_2O_3 zu einer bernsteingelben Masse schm. Resultate genau. Erhitzt man nicht über dem Gebläse, so bleiben in dem Bi_2O_3 unvollständig zers. basische Sulfate zurück. Das einmal über dem Gebläse geschm. Bi_2O_3 schmilzt dann auch in der Bunsenflamme. — 4. *Eisen.* Nach VON DER LINDE's Verss. exakt bestimmbar. — Die Unterss. sollen auf Co, Ni, Mn, Pb und seltenere Metalle ausgedehnt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 225—38. 5/2. [Januar.] Bern. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* III. Mitteilung (Forts. v. **93**. II. 889). 8. Ol. Menth. pip. Die Pfefferminzöle zeigen bei der Dest. nach dem Verf. Vfs. ein sehr ähnliches und ziemlich gleichmäfsiges Verhalten. Die Menge des l. Destillats variiert von 14—22%, die Gesamtölmenge der beiden ersten Fraktionen von 28—42%. Gute englische, deutsche und russische Öle geben die relativ geringste Menge des I. Destillates. Die Ölmenge, welche sich in 2—4 Vol. 70%ig. A. l., schwankt zwischen 76—98% und ist bei guten Ölen eine höhere. Dieser Anteil giebt als Träger des Geruches und Geschmackes den Wertmesser für die Güte des Öles ab. Englische, deutsche, amerikanische und russische Öle liefern schöne Farbreaktionen mit Bromchloroform und Essigsäurereagens, japanische dagegen, die auch in den ersten beiden Fraktionen kein Cineol enthalten, geben keine Färbungen. Pfefferminzöl wird verfälscht mit Terpentinöl, Eukalyptusöl, Copaïvabalsamöl, Campheröl und Erigeronöl. Mit Ausnahme des Copaïvabalsamöls erhöhen genannte Fälschungsmittel die Menge des l. Destillates, meist auch die Menge der beiden ersten Fraktionen. Endlich wird auch die Löslichkeit der genannten Fraktionen in A. vermindert. — 9. Ol. Menthae Pulegii zeigt fast dasselbe Verhalten wie Pfefferminzöl, unterscheidet sich jedoch dadurch von diesem, dafs namentlich die letzten Fraktionen mit $FeCl_3$ rote bis blauviolette Färbung annehmen; auch enthält es kein Cineol. — 10. Ol. Monard. punctat. Ähnelt in seinem Verhalten zu Reagenzien und betr. der Menge und Löslichkeit der einzelnen Fraktionen dem Thymianöl. Zusatz von Terpentinöl müfste die Menge der ersten Fraktion fast um die ganze Menge des Zusatzes vermehren. (Pharm. Z. für Rufsland **32**. 769—72. 785—89. 801—3.)
HEFELMANN.

W. Lenz, *Zur Prüfung des Methylenblaues.* Methylenblau soll bei Malaria, Cystitis, Pyelitis und Carcinom guten Erfolg haben und bei neuritischen Prozessen und Rheumatismus articulorum schmerzstillende Wirkung besitzen. Das meiste im Handel befindliche Methylenblau für pharmazeutische Zwecke besteht aus der freien Base, $C_{16}H_{17}N_3S$, metallglänzende Nadeln. Ältere Methylenblaupräparate, blaue Blättchen, erwiesen sich als das Hydrochlorid der Base. KOCH benutzte zu seinen bakteriologischen Verss. ein schmutzig blaues Pulver, das jedenfalls das Zinkchloriddoppelsalz repräsentiert, da es starke Cl- und Zn-Rk. gab. Als pharmazeutisches Präparat kann zunächst nur die freie Base in Frage kommen. — Eigenschaften des freien Methylenblaues: Es giebt mit W., A., Chlf. klare, intensiv blaue Lsgg. Die Lsg. in Chlf. läfst auf Zusatz von 5 Vol. Ä. oder von 3 Vol. Bzl. den Farbstoff gröfstenteils ausfallen. Die alkohol. Lsg. wird gefällt durch 8 Vol. Ä., aber nicht durch 8 Vol. Bzl. Beim Schütteln mit W. färbt die mit 8 Vol. Bzl. versetzte alkoh. Lsg. die Benzolschicht nur wenig. Die absol.-alkohol. Lsg. wird durch 8 Vol. CS_2 partiell gefällt, die Chlf.-Lsg. dagegen fast vollständig durch Zusatz von 6 Vol. CS_2. — Vorstehende Fällungen sind sehr charakteristisch und scheiden das Methylenblau in mkr. Krystallen ab. Die wss. Lsg. soll weder durch $AgNO_3$, noch durch HNO_3 getrübt werden und werde durch konz. H_2SO_4 u. konz. HNO_3 grünlich, beim Verd. sowie beim Übersättigen mit NH_3 rein blau. Durch Eisessig und Zn-Staub werde die wss. Lsg. rasch und vollständig entfärbt, und zwar unter Annahme eines hellgrünlichen Farbentones. Entfärbend wirken ferner: Zn-Staub u. NH_3, sowie NH_4SH. Die wss. Lsg. absorbiert den gesamten roten Teil des Spektrums bis D ¼ E und verdunkelt von da ab schwach den grünen Teil bis b½ F. (Die Lsg. von Methylviolett absorbiert hauptsächlich das gelbgrüne D, läfst aber den roten Teil von d ab frei.) — Zur Unterscheidung von *Äthylenblau* verfärbt Vf. wie folgt: 2 g entfettete Verbandbaumwolle werden zuerst mit 10 ccm wss. 5%ige Tanninlsg., darauf mit 5 ccm 2%ige Brechweinsteinlsg. und schliefslich mit einer Lsg. von 0,1 g kryst. Na_2CO_3 in 3 ccm W. übergossen u. jedesmal gut durchgearbeitet. Schliefslich nach einigem Verweilen in der Lauge wird die gebeizte Baumwolle gut ausgepreſst, mit einer konz.

wss. Farbstofflsg. ausgefärbt u. mit nicht zu verd. Chlorkalklsg. gebleicht. Methylenblau wird dadurch bei schwachem Erwärmen entfärbt, Äthylenblau dagegen silbergrau gefärbt. — Nach FRANK's Verss. ist die reine Methylenblaubase für Bakterienfärbung ebenso geeignet wie das von KOCH benutzte $ZnCl_2$-Doppelsalz. (Pharm. Ztg. **39**. 63—64. Wiesbaden. Wilhelmsapotheke.) HEFELMANN.

Honig und **Spitz**, *Prüfung von Mischungen verseifbarer und unverseifbarer Fette.* Die besten Resultate erhielten Vff. nach dem Verfahren von MORAWSKI und DEMBSKI durch Aufnehmen der unverseifbaren Fette mit PAe. aus der alkoh. Lsg. nach der Verseifung des Fettes. Zum Auswaschen des PAe-Auszuges benutzen sie 50%ig. A. an Stelle von W., das leicht Emulsionen bildet. Drei Verff. werden vorgeschlagen: A. 7—10 g des Fettgemisches verseift man mit 20—25 ccm konz. alkoh. KOH-Lsg. und 20—25 ccm A. durch 2 Min. langes (oder längeres) Erwärmen am Rückflufskühler, setzt dann 30—40 ccm W. hinzu und kocht wieder. Nach dem Abkühlen giebt man die Fl. in einen Scheidetrichter und spült den Kolben mit 50%ig. A. u. 50 ccm PAe. nach. Darauf schüttelt man das Gemisch durch, läfst die alkoh. Seifenlsg. ab und wäscht den PAe.-Auszug mit 10—15 ccm 50%ig. A. aus. Die PAe.-Ausschüttelungen werden noch dreimal wiederholt, und die vereinigten PAe.-Auszüge in einem mit Bimssteinstückchen tarierten Kolben verdampft. Der unverseifbare Rückstand wird bei Ggw. von schwer verseifbaren Fetten einer nochmaligen Verseifung etc. unterworfen. — B. Hat man mehrere Analysen auszuführen, so bedient man sich eines modifizierten SOXHLET-Extraktors, dessen Rückflufskühlrohr 10 cm über dem Boden des Extraktionsrohres endet. Auf den Boden giebt man eine 1 cm hohe Glasperlenschicht. Durch ein Trichterrohr fliefst das kondensierte Extraktionsmittel aus dem Kühlrohr direkt auf die Perlen. Man verseift, wie oben unter A. beschrieben, und giebt die nicht über 50 ccm betragende alkoh. Seifenlsg. in den Extraktor, um sie dort mit 20 ccm PAe. zu erschöpfen. Der PAe.-Auszug wird durch 2—3-maliges Waschen mit 50%ig. A. rein erhalten. — C. Zur approximativen Bestimmung unverseifbarer Fette benutzt man einen Kolben, der in einer Einschnürung eine Marke bei 50 ccm und im Hals Marken bei 100 und 130 ccm trägt. Man verseift 2—3 g Fettgemisch (oder weniger bei Ggw. von viel unverseifbaren Fetten), füllt mit A. bis auf 50 ccm, darauf mit W. bis zur 100 ccm-Marke und endlich mit PAe. bis zur 130 ccm-Marke auf. Nach dem Umschütteln und Absitzen pipettiert man 20 ccm PAe.-Lsg. ab, verdampft, trocknet und wägt. Fehlergrenzen: $\pm 1\%$. — D. Zur Bestimmung von W. und Unreinigkeiten l. man 20 g Fettgemisch im tarierten Kolben mit 100 ccm PAe., läfst eine Stunde absitzen, dekantiert und filtriert die PAe.-Lsg. (unter öfterem Nachwaschen mit PAe.) durch ein tariertes Filter derart, dafs kein Tropfen W. verloren geht. Die letzten Spuren PAe. werden durch einen Luftstrom verjagt und Kolben und Filter gewogen. Darauf trocknet man beide, wägt wieder u. erfährt aus der Differenz den Wassergehalt. (Rev. intern. falsific. **7**. 84—85.) HEFELMANN.

Hiltner, *Prüfung der Erdnufsölkuchen.* Das Verf. beruht darauf, dafs sich der stärkehaltige Erdnufskuchen mit J blau färbt, während fremde Zusätze, wie Mohn, Palmkern, Reisschalen eine gelbe Farbe annehmen. Man breitet 0,2 g Substanz auf einem Teller aus und befeuchtet sie vorsichtig mit J-Tinktur. Nach einigen Minuten setzt man W. hinzu, so dafs sich die M. über den ganzen Teller verteilt. Die überstehende Fl. mufs überschüssiges J enthalten. Darauf fügt man A. hinzu u. dekantiert die Fl. Nun kann die M. mittels einer schwachen Lupe ausgelesen werden. Falls viel Staub zugegen ist, siebt man diesen durch ein 0,25 mm-Sieb ab. Gröbere Teile werden nochmals, wie beschrieben, behandelt. (Rev. intern falsific. **7**. 86.) HEFELM.

Ackermann, *Über die Bestimmung der Weinsäure in Süfsweinen nach Berthelot und Fleurien.* Bei Süfsweinen ist das Verf. nicht direkt anwendbar, da sich auf Zu-

satz von Ätheralkohol ein stark zuckerhaltiger Nd. bildet, der vor der Bestimmung der Weinsäure erst vergoren werden muſs. — 100 ccm Wein werden behufs Entgeistung bis auf ein Drittel eingedampft und darauf mit W. auf das ursprüngliche Volum ergänzt, dann wird Hefe zugesetzt, nach der Vergärung genau auf 100 ccm gebracht, filtriert und Weinsäure, wie in den gewöhnlichen Weinen, bestimmt. (Rev. intern. falsific. 7. 85.) HEFELMANN.

Bräutigam und Edelmann, *Der chemische Nachweis von Pferdefleisch.* (Vgl. **93**. II. 889.) Das bereits mitgeteilte Verf. gründet sich auf den Gehalt des Pferdefleisches an Glykogen, das zuerst SEEGEN im Pferdefleisch aufgefunden wurde. Die Bedeutung des Glykogens im Pferdefleich für den Nachweis des letzteren erkannte NIEBEL, der in frischem Pferdefleisch 0,373—1,072% Glykogen auffand, während die Muskulatur anderer Schlachttiere, wie Rind, Schwein, Kalb und Hammel, entweder gar kein oder nur Spuren Glykogen zeigten. Die gröſste Menge betrug bei einem Rindfleisch 0,204%. Glykogen ist hauptsächlich in der Leber und auch in den Muskeln anderer Tiere (Hund, Katze, Kaninchen, Huhn, Karpfen) und besonders in Austern (9,5% der Trockensubstanz) entdeckt worden. Zur Bestimmung des Glykogens benutzte NIEBEL das KÜLZ'sche Verf. zur Umwandlung desselben in Zucker. HASTERLIK weist Pferdefleich durch die hohe J-Zahl des Fettes, 74—83, nach. Das Verf. der Vff. beruht auf der GOLDSTEIN'schen J-Rk. des Glykogens. Bei stärkefreien Objekten ist das früher erwähnte Verf. der Vff. (loc. cit.) zuverlässig, nur darf man ein einfaches Dunklerwerden oder Trüben des J-Wassers nicht als Rk. deuten. Bei stärkehaltigen Objekten, z. B. bei mit Gewürzen oder Mehl versetzter Wurst, ist das Verf. nicht ohne weiteres anwendbar. Man sd. zur Prüfung auf Stärke eine kleine Menge des Materials 5—10 Minuten lang mit W., läſst erkalten und prüft mit J-Lsg., ob eine Blaufärbung eintritt. Ist dies der Fall, so extrahiert man das zu untersuchende Fleisch mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad mit reinem W., dickt das filtrierte Extrakt bis auf ein Drittel vom Fleischgewicht ein und setzt das doppelte bis dreifache Volum konz. Essigsäure zu, worauf sich die gel. Stärke bald als flockiger Nd., meist quantitativ, abscheidet. Ist noch gel. Stärke zugegen, so läſst man auf weiteren Zusatz von Essigsäure noch weiter stehen. Giebt die sorgfältig filtrierte Lsg. mit J-Wasser keine Glykogenreaktion, so dickt man das Filtrat vom Stärke-Nd. ein, fällt das Glykogen durch A., filtriert durch ein kleines, sehr dichtes Filter, l. den minimalen Nd. mit wenig h. W. und stellt mit dieser Lsg. die J-Rk. an. Tritt auch hierbei ein negatives Resultat auf, so liegt Pferdefleisch sicher nicht vor. Alle Operationen sind schnell hinter einander auszuführen. — Nach dem Verf. der Vff. lassen sich noch 5—10% Pferdefleisch in Schweinefleisch, Rindfleisch etc. sicher entdecken.

Da die Leber von Schlachttieren Glykogen enthält, so würde der Nachweis von Pferdefleisch in Leberwurst hinfällig werden, wenn diese Wurstsorte nicht bei der Darst., ebenso wie die Blutwurst, gekocht und dadurch das Glykogen ausgelaugt würde. Pferdeleberwurst gab positive Rk., andere Leberwurst stets negative Rk. Die küchenmäſsige Zubereitung der Fleischspeisen stört im allgemeinen nicht, nur wenn die Speisen mit Semmel paniert werden, versagt die Methode vollständig, weil Semmel stets Dextrin enthält, welches die nämliche Rotfärbung mit J-Wasser liefert. Pferdeschinken giebt meistens auch keine Rk., weil das Glykogen beim Pökeln gröſstenteils in Zucker umgewandelt wird, wie NIEBEL gezeigt hat. Bei anderen Tieren war Glykogen nur ausnahmsweise zu entdecken: z. B. einmal bei Hundefleisch nach der A.-Fällung und bei dem Fleisch eines fast ausgetragenen Rindsfötus. Ist gehacktes Fleisch mit Meat-Preserve [$CaH_2(SO_3)_2$] konserviert worden, so ist das Fleisch zur Bindung der SO_2 mit KOH-Lsg. vorher und W. abzukochen. (Pharm. Centr.-H. **35**. 60—68. Dresden. Tierärztl. Hochsch.) HEFELMANN.

A. Emmerling, *Über eine einfache Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von Sand in Futtermitteln, Mehlen und dergleichen.* a. Qualitative Vorprüfung auf Sand. Erfordernis: wss. $ZnSO_4$-Lsg., die bereitet wird durch vollständiges Lösen von 1 kg kryst. Zinkvitriol in 725 g W. bei Zimmertemperatur. $D^{17,5}$. 1,43. Ausführung: Man füllt ein Probierglas zur Hälfte mit $ZnSO_4$-Lsg. und schichtet darauf vorsichtig (mittels einer Spritzflasche mit Heberkautschukschlauch und Quetschhahn) W. bis nahe zur Mündung. Nun bringt man eine bestimmte Menge Mehl auf die Oberfläche des W. und vermischt durch Rühren mit einem Draht, ohne die Grenzzone zu stören. Sand u. organische Formelemente sinken bis zur Grenzzone herab; von hier an sinkt nur der Sand rasch bis zum Grunde des Glases.

b. Annähernd genaue Bestimmung des Sandes. Zur Scheidung des Sandes dient ein trichterförmiger Glasapparat von 60 cm Höhe. An einen Trichter von mehr als 100 ccm Inhalt, dessen Rohr unten zugespitzt ist, wird mittels Kautschukschlauch ein enges Meſsröhrchen angebracht, von dem jeder Teilstrich 0,2 g Sand (1% bei Anwendung von 20 g Material) entspricht. Die Teilung reicht bis zu 10% Sand. Man füllt den cylindrischen Teil des Trichters mit 100 ccm der obigen $ZnSO_4$-Lsg. bis nahe an den Konus, verdrängt aus dem Meſsröhrchen die Luft durch Umrühren mit Cu-Draht, füllt den Konus bis nahe an den Rand, wie oben beschrieben, mit W., bringt 20 g Mehl auf die Oberfläche und rührt so lange, als noch Sand in die Meſsröhre fällt, und läſst stehen. Durch leises Anklopfen an das Meſsröhrchen wird das Absetzen des Sandes beschleunigt. Bei gewissen Ölkuchen muſs das Material erst mit W. oder verdünnten Laugen aufgeweicht werden. (Z. anal. Chem. **33**. 46 bis 48. [September 1893.] Kiel.) HEFELMANN.

Patente.

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel, Darmstadt, *Trennung der Ichthyolsulfonsäure und Thiolsulfonsäure genannten Körper in Sulfone und Sulfonsäuren.* Zur Trennung der Ichthyolsulfonsäure des Patentes Nr. 35 216 und deren Analogen, den in der Patentschrift Nr. 38 416 beschriebenen Thiolabkömmlingen in Sulfone u. Sulfosäuren verfährt man folgendermaſsen. Das Sulfonierungsprodukt wird mit Soda neutralisiert und auf diese Weise in ein wasserlösliches Salz übergeführt. Beim Extrahieren desselben mittels Ä. werden Sulfone ausgezogen und bleiben als wasserunlösliche Körper beim Verdampfen des Ä. zurück. Der erschöpfte Rückstand der Ätherextraktion wird in W. gelöst, mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen u. getrocknet. Die so gewonnenen Sulfonsäuren sind in Wasser löslich. (Patentbl. **14**. 1196. DRP. 72 049. 19/7. 91.)

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen-Cassel, *Darstellung von Borsäure und Borax aus borsäurehaltigen Mineralien.* Statt das Aufschlieſsen der borsäurehaltigen Mineralien mit Kohlensäure zu bewirken, wie im Hauptpatent angegeben ist, geschieht dies mittels schwefliger Säure. (Patentbl. **14**. 1196. DRP. 72 012. 26/6. 92. — Zus.-Pat. zu 71 310. 14/6. 92.; C. **94**. I. 64.)

H. Taquet, Paris, *Darstellung von Barium- und Strontiumhydroxyd mittels Elektrolyse.* Als Ausgangsmaterial wählt man die Chloride des Bariums, bezw. Strontiums, deren Lsg. man unter Anwendung löslicher Metallanoden, besonders solcher aus Eisen, der Einw. des elektrischen Stromes aussetzt. An dem einen Pol scheidet sich alsdann das Hydroxyd des Bariums oder Strontiums ab, während am anderen das angewandte Metall sich als Chlorid auflöst. Letzteres wird benutzt, um aus den Erdalkalisulfaten oder -carbonaten das Chlorid herzustellen. (Patentbl. **14**. 1156. DRP. 71 783. 24/1. 93.)

F. Grassmann, Marchienne au Pont, Belgien, *Frischen von Roheisen mit gepreſstem Gas.* Das Verf. besteht darin, daſs ein frei fallender Strahl flüssigen Roheisens durch einen senkrecht oder schräg dagegen gerichteten Strom gepreſster Gase (Luft, Dampf, komprimierte Kohlensäure etc.), welche oxydisches Erz in Pulverform mit sich führen, in den Frischofen geblasen wird. Auch kann so verfahren werden, daſs zunächst das oxydische Erz in den Frischofen eingetragen und dann der Strahl flüssigen Roheisens durch das gepreſste Gas in fein verteiltem Zustande auf das Erz geblasen wird. In beiden Fällen wirkt der Sauerstoff des innig mit dem Roheisen gemischten Erzes sehr energisch oxydierend auf das Roheisen ein. (Patentbl. **15**. 4. DRP. 72 046. 16/8. 92.)

A. Buecher, Heidelberg, *Darstellung von Rostschutz-Anstrichmassen.* Zur Herstellung einer für den Rostschutz geeigneten Anstrichmasse verwendet man ein Gemenge von Zinkstaub und Calciumcarbonat unter Zusatz von polierenden Stoffen (geschlämmter Tripel, Kolkothar, vegetabilische Kohle). Die Substanzen werden scharf getrocknet, gesiebt und gebeutelt.

Die Pulvermasse wird dann mit einer alkoh. Seifenlsg. vom spez. Gewicht 0,9250 gemischt. Zur Herstellung dieser Seifenlsg. verwendet man zwei Teile einer Seife, bereitet aus Olivenöl, Kalilauge, A. und W., und einen Teil einer Seife, welche aus Olivenöl, Schweinefett, Bleioxyd, kohlensaurem Kali und W. hergestellt ist. Zu der Mischung beider Seifen wird so lange Benzol zugesetzt, als die Fl. klar bleibt. Die Pulvermasse wie die Fl. werden getrennt aufbewahrt u. erst kurz vor dem Gebrauch im Verhältnis von 1 Teil Pulver auf 2 Teile Seifenlsg. gemischt. Soll Eisen dauernd vor Rost geschützt werden, so wird das pulverisierte Gemenge unter Fortlassung des polierend wirkenden Tripels statt mit der erwähnten Seifenlsg. mit einer alkalischen Glutinlsg. vermischt, welche durch Kochen einer wss. Glutinlsg. mit Borax u. Pottasche erhalten wird. Das Verhältnis der zu verwendenden trockenen Substanz zu der alkalischen Glutinlsg. ist hier wie 2 : 1 (Gewichtsteile). Dieser Anstrich trocknet schnell und erhärtet in wenigen Stunden, im Gegensatz zu der mit der Seifenlsg. hergestellten Rostschutzmasse, in dem Maſse, daſs er mechanisch kaum entfernt werden kann. (Patentbl. **15**. 25. DRP. 72 320. 7/4. 93.)

R. H. Pickles, Marple, Chester, England, *Anwendung von Zuckerverbindungen des Aluminiums, Eisens oder Chroms als Beizmittel beim Färben und Drucken.* Diese Beizen stellt man in Lsg. durch Wechselzersetzung von Erdalkali-Zuckerverbb., z. B. Zuckerkalk mit Aluminiumsulfat, Eisenvitriol, Ferrisulfat, Chromoxydsulfat oder Chromalaun, wobei Erdalkalisulfat, z. B. Calciumsulfat unter Bildung der Zuckerverb. des betreffenden Metalles ausfällt, und Abfiltrieren des Nd. dar. Sie sollen vor anderen bisher benutzten Beizmitteln sich durch Billigkeit, Reinheit u. dadurch auszeichnen, daſs aus ihnen die Metalloxyde sich auf der Faser in einer Form niederschlagen, welche zur Bildung von Farblacken viel geeigneter ist. So soll man mit der Thonerde-Zuckerverb. im Gemisch mit Aluminiumacetat und etwas Aluminiumsulfat mit 25—30% weniger Alizarin eine gleich tiefe Farbe erzeugen können. Man kann die neuen Beizen allein oder in Verb. mit Sulfaten, Chloriden, Nitraten, Acetaten, Oxalaten, Tartraten, Citraten oder Sulfocyanaten der oben genannten Metalle benutzen. (Patentbl. **14**. 1217. DRP. 71 677. 10/11. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Erzeugung von Ätzweiſs und Ätzfarben auf anilinschwarzem Grund.* Das nach dem Hauptpatent auf „oxydierter" Wolle herstellbare Dampfanilinschwarz läſst sich unter gleichen Bedingungen auch auf tierischen Haaren und verwandten Stoffen herstellen, sowie durch Aufdrucken von reduzierend oder schwach alkal. wirkenden Mitteln in ähnlicher Weise, wie dies im Baumwolldruck, bei dem sogen. PRUDHOMME'schen Artikel geschieht, weiſs oder farbig ätzen, und zwar unter Anwendung der meisten substantiven natürlichen und künstlichen Farbstoffe, während der Baumwolldruck auf die Anwendung der durch Albumin fixierbaren Körperfarben, z. B. Zinnober oder Chromgelb, sich beschränkt. (Patentbl. **14**. 1195. DRP. 71 729. 25/12. 91. — Zus.-Pat. zu 68 887. 29/9. 91.; C. **93**. II. 510.)

Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen-Cassel, *Verfahren zur Darstellung alkylierter o-Nitraniline.* Durch Einw. primärer und sekundärer Amine auf o-Dinitrobenzol erfolgt eine glatte Umwandlung in alkylierte

o-Nitraniline. Als Ausgangsmaterial kann dabei auch ein Gemenge der isomeren Dinitrobenzole Verwendung finden, da lediglich das o-Dinitrobenzol an der Reaktion teilnimmt.

Zur Ausführung des Verfahrens erwärmt man z. B. 100 kg Rückstände der m-Dinitrobenzoldarstellung mit einer wss. Methylaminlsg., bezw. mit Anilin etwa eine Stunde lang auf 100—150°, treibt nach dem Übersättigen mit Alkali die übersch. Base ab u. extrahiert den Rückstand mehrmals mit verd. Salzsäure; ungelöst bleibt reines m-Dinitrobenzol, während aus der sauren Lsg. das alkylierte o-Nitranilin mittels Alkali gefällt wird. (Patentbl. **15**. 25. DRP. 72 253. 21/4. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung direkt färbender Disazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol.* Kombiniert man an Stelle der im Hauptpatent genannten Sulfosäuren die α-Naphtoldisulfosäure ε, α-Naphtoldisulfosäure S, Dioxynaphtalinsulfosäure S und γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Tetrazoazobenzol, so entstehen technisch wertvolle Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle violettblau bis blaugrau färben. Die Kombination erfolgt am besten in alkalischer Lsg.; das Verf. ist dasjenige des Hauptpatents. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 391. 17/9. 91. — I. Zus.-Pat. zu 40 740. 2/12. 86. — C. **87**. 1422.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Homologen des Diamidoazobenzols.* In dem Verfahren des Hauptpatents läßt sich an Stelle des Diamidoazobenzols mit Vorteil das leichter zugängliche p-Amidobenzolazo-p-xylidin verwenden. Man erhält diesen Körper durch Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit p-Xylidin und Reduktion des entstandenen Nitroamidoazokörpers. Die Base schmilzt bei 160—162°. Unter Verwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure entsteht ein grauschwarzer Farbstoff, mit α-Naphtolsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R erhält man blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 392. 19/1. 92. — II. Zus.-Pat. zu 40 740. 2/12. 86. — C. **87**. 1422. und I. Zus.-Pat. zu 72 391 vorstehend.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin.* Durch Kombination der Tetrazoverb. des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalin mit 2 Mol. der Sulfosäuren des Naphtols und Amidonaphtols entstehen wertvolle Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle im salzhaltigen Bade färben.

Dargestellt wurden die Farbstoffe aus α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R und γ-Amidonaphtolsulfosäure; sie färben graublau bis schwarz. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 393. 7/2. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin.* Aus dem p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin entsteht bei der Einw. von nur einem Molekül salpetriger Säure glatt eine Diazoverb., welche sich mit den Sulfosäuren der Amine, Phenole und Amidophenole zu Farbstoffen vereinigt, welche sowohl ungebeizte Baumwolle als auch Wolle direkt licht- und waschecht anfärben. Als Komponenten werden verwendet: β-Naphtoldisulfosäure R, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, γ-Amidonaphtolsulfosäure u. Naphtionsäure. Die Nuancen der mit den ersten drei Komponenten hergestellten Farbstoffe sind schiefergrau bis schwarzblau; die letztgenannte Kombination ist korinthfarben. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 394. 31/3. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol.* Das Triamidoazobenzol läßt sich durch Einwirkung von einem Molekül salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführen, welche bei der Kombination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, bezw. deren Sulfosäuren Farbstoffe liefert, die sowohl Wolle wie Baumwolle direkt färben. Die Nuancen der mit den gebräuchlichen Azofarbstoffkomponenten hergestellten Farbstoffe sind rötlich grau. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 395. 6/4. 92).

Schluß der Redaktion: den 13. Febr. 1894.

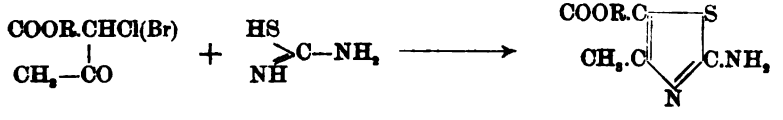
Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 10. 7. März.

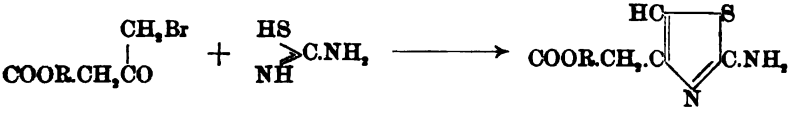
Organische Chemie.

A. Hantzsch, *Über den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigesters.* Die Frage nach dem Eintrittsorte des Chlors und Broms in das Molekül des Acetessigesters ist durch die Unterss. von STEUDE (**91**. I. 140) und SCHIFFER (**92**. I. 626) entschieden, nach welchen bis jetzt nur ein einziger, und zwar der α-Chloracetessigester, $CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5$, und von Brom-Verbb. sowohl der α-Bromacetessigester, $CH_3.CO.CHBr.COOC_2H_5$ (SCHÖNBRODT, **89**. II. 652), als auch der γ-Bromacetessigester, $CH_2Br.CO.CH_2.COOC_2H_5$ (DUISBERG; durch direkte Bromierung des Acetessigesters), bekannt sind. SCHÖNBRODT hielt sein durch Bromierung des Kupferacetessigesters erhaltenes Bromderivat irrtümlich für identisch mit dem DUISBERG'schen Ester.

Den Beweis hierfür lieferten die Thiazolsynthesen, indem sowohl der durch direkte Chlorierung oder mittels Sulfurylchlorid erhaltene Monochloracetessigester, als auch der SCHÖNBRODT'sche Bromacetessigester mit Thioharnstoff bei gewöhn. Temp. quantitativ methylierten Amidothiazolcarbonsäureäther liefern:



während sich der DUISBERG'sche Bromacetessigester mit Thioharnstoff zu dem isomeren Amidothiazylessigäther kondensiert, ohne daſs hierbei eine Spur von Methylamidothiazolcarbonsäureester auftritt:

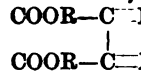


Da Nebenprodd. nicht gebildet werden, und auch die isomeren Thiazolderivate nie nebeneinander entstehen, so sind auch die ursprünglichen Halogenacetessigäther nie Gemische von α- und γ-Isomeren. Mit diesen Resultaten standen die Ergebnisse der Unterss. von HALLER und HELD (**92**. I. 587) und von NEF (**92**. I. 20) nicht im Einklang, die zur Lösung und Erklärung der Widersprüche von EPPRECHT (folgende Abhandlung) durchgeführte Unters. bestätigte jedoch die vom Verf. bewiesene Konstitution der Halogenacetessigester.

EPPRECHT erhielt folgende Resultate: Das direkte Chlorierungsprod. des Acetessigesters ist ausschlieſslich α-Chloracetessigester. Die zum Beweis der Anwesenheit von γ-Chloracetessigester von HALLER und HELD über γ-Cyanacetessigester durchgeführte Synthese der Citronensäure gelang Verf. und EPPRECHT nicht, und läſst sich vermuten, daſs HALLER und HELD käuflichen Acetessigester chlorierten. Vielleicht hierbei als Nebenprod. auftretendes symmetrisches Dichloraceton kann mit Kaliumcyanid, Blausäure und Salzsäure schlieſslich eine geringe Menge von Citronen-

säure geliefert haben. Die in Lehrbücher bereits übergegangene Synthese von Citronensäure aus Acetessigester dürfte daher nicht bestehen.

Gegenüber der ersten Behauptung NEF's, daſs der durch Bromierung des Acetessigesters erzeugte Monobromester schon wegen seines inkonstanten K. unter vermindertem Druck ein Gemenge sein müsse, stellte EPPRECHT fest, daſs derselbe konstant bei 125° unter 8—10 mm Druck siedet, und daſs auch der Vorlauf nur den γ-Bromester enthält. Unter gleichen Bedingungen siedet der isomere α-Bromacetessigester ca. 20° tiefer.

Das aus dem DUISBERG'schen Bromester mittels roter, rauchender Salpetersäure in heftiger und keineswegs glatter Rk. erhältliche brom- und stickstoffhaltige Öl enthält entgegen NEF keinen Bromoximidoessigester, $C.Br.NOH.CO_2C_2.H_5$, sondern ist ein Bromierungsprod. des aus Acetessigäther und ebenso aus γ-Bromacetessigäther primär gebildeten Dinitrosalicyldicarbonsäureäthers  . Ebensowenig konnte EPPRECHT aus dem DUISBERG'schen Ester mittels Natriumacetessigester auch nur die kleinste Menge Diacetbernsteinsäureäther, $CH_3—CO—CH(COOR)—CH(COOR)—CO—CH_3$, oder dessen Umwandlungsprodd., Carbopyrotritarsäure oder Pyrotritarsäure, erhalten.

Die höher bromierten Acetessigäther werden mit Ausnahme des Perbromacetessigesters als ölige Substanzen beschrieben (WEDEL, DUISBERG), deren Reinheit nach Vf. mindestens stark zu bezweifeln ist. EPPRECHT erhielt (s. folgende Abhandlung) zwei isomere Dibromacetessigäther, $CH_3.CO.CBr_2.COOR$ und $CH_2Br.CO.CHBr.COOR$, von welchen letzterer fest ist, so daſs auch die bromreicheren Ester in reinem Zustand schwerlich flüssig sein werden. Der von DUISBERG durch Bromierung des Acetessigäthers und der von SCHÖNBRODT durch Bromierung von Kupferbromacetessigäther erhältliche Dibromacetessigäther sind danach ebenfalls verschieden und waren bisher noch nicht in reinem Zustand bekannt. (LIEBIG's Ann. **278**. 61—69. 15/12. [3/11.] 93. Würzburg. Chem. Univ. Lab.) WACHTER.

G. Epprecht, *Über chlorierte und bromierte Acetessigester.* I. Über die Einwirkung von Cyankalium auf Chloracetessigester und die angebliche Synthese der Citronensäure. Das Studium der Einw. von KCN auf Chloracetessigäther in absolut äth. Lsg. ergab folgendes: Der Chlorester, als schwache Säure, zersetzt das Cyankalium, indem er als Kalisalz ausfällt und Blausäure in Freiheit setzt, welche sich sofort mit noch unverändertem Chlorester zu dem Cyanhydrin, $CH_3.COH.CN.CHCl.COOC_2H_5$ (Hauptmenge), verbindet; ein anderer, kleinerer Teil des Chloresters setzt sich mit KCN zu α-Cyanacetessigäther um, welcher aus dem Cyankalium Blausäure frei macht und als Kalisalz in den Niederschlag geht.

In absolut alkohol. Lsg. liefert die Rk. auſser dem α-Cyanacetessigester noch ein aus 3 Mol. Cyanacetessigäther gebildetes Kondensationsprod. $C_{20}H_{26}N_2O_9$ (F. 82°, glänzende, harte Prismen, unl. in Alkali; l. in Ä.; geruchlos) nach der Gleichung:

$$3C_7H_9NO_3 = HCN + C_{20}H_{26}N_2O_9.$$

Verss., nach der HALLER-HELD'schen Vorschrift zu Citronensäure oder auch zu dem erwähnten intermediären Imid, $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.C(OC_2H_5)(NH.HCl)$ (des Acetondicarbonsäureäthers) zu gelangen, waren erfolglos, und rührte ihre Bildung vielleicht von einer Verunreinigung des angewandten Acetessigäthers her.

II. Über die beiden isomeren Monobromacetessigester. Nach Feststellung der Natur des SCHÖNBRODT'schen Esters als α-Derivat waren die Behauptungen NEF's, wonach der DUISBERG'sche Ester ein Gemenge von α- und γ-Bromacetessigäther sei, und jene HALLER's, wonach der SCHÖNBRODT'sche Ester bisweilen auch γ-Bromester enthalte, zu erklären, resp. zu widerlegen.

Beide Ester wurden vom Verf. mittels genauest gereinigter Materialien dargestellt und hierbei der γ-Bromacetessigester (DUISBERG'sche Ester), $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (K. 125° bei 10 mm, in Übereinstimmung mit de CHAMBRIER; farblos), von konstantem K., und der α-Bromacetessigester (SCHÖNBRODT'scher Ester), $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (K. 90—100° bei 10 mm, farbl.), als ein 20—30° niedriger als der γ-Ester sd. Körper erhalten. Der DUISBERG'sche Ester gab mit Thioharnstoff den Amidothiazylessigester (F. 94°) und der SCHÖNBRODT'sche Ester mit Thioharnstoff den isomeren Amidomethylthiazolcarbonsäureäther (F. 174°), wobei nie ein Nebenprod. oder auch nur eine Spur des isomeren Thiazolderivates auftrat. Hierdurch sind die Beobachtungen von HANTZSCH (**90**. II. 429.) vollkommen bestätigt.

Die vom Verf. studierte Einw. von rauchender Salpetersäure und ferner von Natriumacetessigäther auf DUISBERG's Bromacetessigester ergab ebenfalls andere Resultate (s. HANTZSCH vorg. Abhdlg.) als NEF erhielt. Das Verhalten der beiden isomeren Bromacetessigester gegenüber anderen Stoffen (Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Alkalicarbonat, Ammoniak, Cyankalium) ist wenig charakteristisch.

γ-Bromester lieferte mit konz. Lsg. von KCN sehr wenige Krystalle von Succinylobernsteinsäureester und ein Öl, vermutlich wesentlich γ-Cyanacetessigäther (sehr leicht zersetzlich).

α-Bromester giebt mit KCN Krystalle von F. 129—130°, aber ohne die Rkk. des Succinylobernsteinsäureesters, ferner ein Öl, welches α-Cyanester enthält.

III. Über isomere Dibromacetessigäther. Bei nochmaliger Bromierung der isomeren Bromester sowohl in freiem Zustande als in Form iher Kupfersalze ergaben sich folgende Resultate. Die Kupfersalze bromieren sich auch hier normal, indem das Brom an Stelle des Kupfers tritt. Die freien monobromierten Ester verhalten sich bei weiterer Bromierung wie ihre Kupfersalze, so daſs die γ-Stellung intakt bleibt.

Verbb. 1. α-γ-Dibromacetessigester, $CH_2Br.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (F. 45—49°, weiſse Nadeln, ll. in A., Ä.), erhalten sowohl aus dem Kupfersalz des γ-Bromesters, $CH_2Br.CO.CHcu.CO_2R$, als auch aus dem freien γ-Bromester $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2R$.

2. α-α-Dibromacetessigester, $CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$, ölförmig, erzeugt mit Kupferacetat keine Fällung, giebt mit Hydroxylamin in Sodalsg. Methylsynglyoximcarbonsäureäther, $CH_3.C:NOH.C:NOH.CO_2R$ (F. 142°, weiſse Schuppen aus h. W., identisch mit der Verb. von NUSSBERGER), erhalten aus dem freien α-Bromester oder dessen Kupfersalz mittels Brom. Acetessigäther, seine Bromderivate und Kupferverbb. verhalten sich demnach gegen Brom folgendermaſsen:

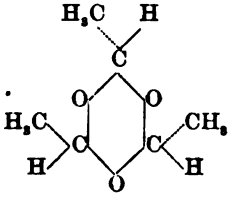
$CH_3.CO.CH_2.COOR$ giebt nur $CH_2Br.CO.CH_2.COOR$.;
$CH_3.CO.CHcu.COOR$ giebt nur $CH_3.CO.CHBr.COOR$;
$CH_3.CO.CHBr.COOR$ } geben $CH_3.CO.CBr_2.COOR$;
$CH_3.CO.CcuBr.COOR$ }
$CH_2Br.CO.CH_2.COOR$ } geben $CH_2Br.CO.CHBr.COOR$.
$CH_2Br.CO.CcuH.COOR$ }

Während das Chlor stets zuerst in dem Methylen substituiert, tritt Brom bei Anwendung von freiem Acetessigäther umgekehrt zuerst in das Methyl; dagegen tritt das Brom bei sämtlichen Kupferverbindungen und bei beiden freien monobromierten Estern wie das Chlor in das Methylen ein. (LIEBIG's Ann. **278**. 69—87. 15/12. [3/11.] 93. Würzburg. Chem. Univ. Lab.) WACHTER.

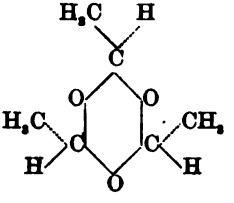
W. R. Orndorff und **John White**, *Die polymeren Modifikationen des Acetaldehyds, Paraldehyd und Metaldehyd.* Während alle Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts von Paraldehyd übereinstimmend zu der Formel $C_6H_{12}O_3$ führen, sind die Angaben über das Molekulargewicht des Metaldehyds nicht in Überein-

stimmung zu bringen. Die Vff. stellten Metaldehyd dar durch Kochen von reinem Paraldehyd mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4, wobei der unzersetzte Paraldehyd sich in einem 1 m langen Hempelrohr kondensierte, während der Metaldehyd sich in einem LIEBIG'schen Kühler verflüssigte. Derselbe wurde durch Lösen in Chlf. und Abkühlung umkrystallisiert und unmittelbar nach der Umkrystallisierung für die Molekulargewichtsbestimmung benutzt. Die nach BECKMANN ausgeführte kryoskopische Unters. der Lsgg. in Phenol und in Thymol führte zu Zahlen, die zwischen 126 und 145 variierten und demnach gut mit dem Molekulargewicht 132 übereinstimmten, das der Formel $C_6H_{12}O_3$ entspricht. Die DD. des Metaldehyds wurde nach der Methode von HOFMANN im Anilindampfe bestimmt; nach der Feststellung des Volums des Dampfes wurde das Rohr schnell auf Zimmertemperatur gebracht. Hierbei kondensierte sich der unveränderte Metaldehyd, während der aus dessen Zers. hervorgegangene Aldehyd Dampfform behielt; dessen Volum wurde bestimmt u. dadurch eine Korrektion für die Zers. des Metaldehyds gegeben. Die für die Dampfdichte gefundenen Zahlen ergaben Werte von 64,22—70,12, während die Formel $C_6H_{12}O_3$ den Wert 66 erfordert. ZECCHINI, der das Molekulargewicht des Metaldehyds nach der Siedemethode an Lsgg. in A. und Chlf. bestimmte, fand Werte, die auf eine höhere Formel als $C_6H_{12}O_3$ hinwiesen. Diese Resultate lassen sich teilweise dadurch erklären, daſs Metaldehyd, entgegen der allgemeinen Annahme, eine sehr zersetzliche Substanz ist. Läſst man Metaldehyd auch nur wenige Tage stehen, so nimmt es den Geruch von Paraldehyd an; breitet man die feingepulverten Krystalle auf Fließpapier aus und läſst sie liegen, bis der Geruch nach Paraldehyd verschwunden ist, so bleibt eine Substanz zurück, der die Formel $(C_2H_4O)_4$ zukommt, u. die demnach ein neues Polymeres des Aldehyds, der *Tetraldehyd*, ist. Das Molekulargewicht ergab sich aus der Gefrierpunktsbestimmung der Lsgg. des Körpers in Phenol u. Thymol, u. die mit denselben Vorsichtsmaſsregeln wie oben ausgeführte Dampfdichtebestimmung nach HOFMANN bestätigte diese Ergebnisse. Die Umwandlung des Metaldehyds in Tetraldehyd findet sowohl im Licht, wie im Dunkeln statt; als Nebenprodukte entstehen Paraldehyd u. Aldehyd. Erwärmung befördert die Umwandlung. Tetraldehyd ist dem Metaldehyd sehr ähnlich. Die Krystallform wird ohne weitere Beschreibung als die gleiche angegeben, nur seien die Krystalle des Metaldehyds dunkel u. trübe. (Vermutlich bezeichnen die Vff. als Krystalle von Tetraldehyd die Umwandlungspseudomorphosen nach Metaldehyd. D. Ref.) Die Löslichkeit des Tetraldehyds in Phenol und Thymol ist viel gröſser, als die des Metaldehyds; die in Chlf. ist gleich groſs, und aus dieser Lsg. des Tetraldehyds krystallisiert beim Abkühlen nur Metaldehyd, während die Mutterlauge Paraldehyd enthält.

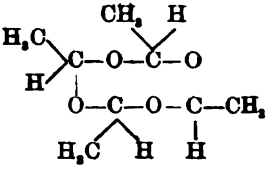
I.



II.



III.



Die Vff. glauben, daſs die Unterschiede zwischen den isomeren Verbb. Paraldehyd und Metaldehyd auf stereochemischen Gründen beruhen. Beide Körper haben das gleiche Verhalten gegen Reagenzien, beide werden durch die gleichen polymerisierend wirkenden Stoffe aus Acetaldehyd gebildet, beide werden bei Erhitzung mit denselben Stoffen, die ihre Entstehung aus Acetaldehyd hervorgerufen haben, in diesen zurückverwandelt. Man kann den wahrscheinlichen Strukturformeln beider die stereoisomere

Gestalt I. und II. geben, worin die punktierten Linien die Seitengruppen bedeuten, die unter u. die vollen Linien diejenigen, welche in der Ebene der Zeichnung liegen.

Die Cis-Form I. kommt wahrscheinlich dem Metaldehyd zu, weil dieselbe weniger Stabilität ausdrückt, als die Cistrans-Form, II., u. weil die Wahrscheinlichkeit, daſs letztere gebildet wird, dreimal so groſs ist, als die der Cis-Form. Dem entspricht, daſs der weniger stabile Metaldehyd bei gleichzeitiger Einw. polymerisierender Stoffe auf Acetaldehyd in geringerer Menge entsteht als Paraldehyd. Die Formeln I. und II. lassen erkennen, daſs, wenn die CH_3-Gruppen in ihnen durch H-Atome ersetzt werden, keine Möglichkeit der Stereoisomerie besteht, u. in der That ist vom Formaldehyd nur ein einziger polymerer Trialdehyd bekannt, das α-Trioxymethylen, während der Paraformaldehyd vermutlich ein höheres Polymeres ist. Dagegen haben die höheren Homologen des Acetaldehyds zwei dem Para- und dem Metaldehyd entsprechende, wahrscheinlich stereoisomere Polymere. Wird H in den obigen Formeln durch CH_3 ersetzt, so kann wieder keine Stereoisomerie bestehen. Das Aceton bildet keine Polymeren, wohl aber bildet das Thioaceton eine polymere Modifikation der Formel $(C_3H_6S)_3$, welche nur in einer Form auftritt. Das Chloralimid, $CCl_3.CH:NH$, ist als ein Aldehyd aufzufassen, in welchem die Imidogruppe dieselbe Rk. spielt, wie das O-Atom der Aldehyde. Das Chloralimid bildet nach BÉHAL und CHOAY zwei isomere Trichloralimide, deren Struktur sich nach den nämlichen Grundsätzen deuten läſst. Die Polymerisierung der Aldehyde erfolgt wahrscheinlich ebenso wie die des Amylens und der anderen ungesättigten KW-stoffe unter intermediärer Anlagerung des polymerisierenden Agens, z. B. HCl nach der Gleichung:

$$CH_3.CHO + HCl = CH_3.CH<^{OH}_{Cl}.$$

Das Additionsprod. verliert schnell wieder HCl, und 3 Mol. des „nascierenden" Aldehyds verbinden sich. Ebenso können sich auch 2 oder 4 Mol. verbinden. Die Struktur des Tetraldehyds wird wahrscheinlich durch die Formel III. ausgedrückt. (Amer. Chem. J. **16**. 43—69. Cornell. Univ. Ithaka. N. Y.) BODLÄNDER.

Wilhelm Traube, *Über Harnstoffderivate des Diacetonamins*. Diacetonamin verbindet sich mit Phenylsenföl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu *Diacetonphenylthioharnstoff*, $C_6H_5.HN.CS.NH.C(CH_3)_2CH_2COCH_3$ (F. 144°, glänzende Blättchen, resp. mikr. sechsseitige Tafeln, aus h. W.; wl. in k. W., ll. in A.), welcher Körper leicht z. B. durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure zur sd. wss. Lsg. 1 Mol. W. abspaltet und in *Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{16}N_2S$ (F. 191—192°, sechsseitige Prismen aus A.; unl. in Alkalien) übergeht.

Die um 1 Mol. W. ärmeren Anhydroverbb. erhält man sogleich bei der Einw. von Kaliumcyanat- oder Rhodanat auf Diacetonaminsalze, wobei wahrscheinlich ein sechsgliedriger Ring gebildet wird.

Unter der Annahme, daſs das Amidoketon in seiner tautomeren Form reagiert, würde die Rk. zwischen Diacetonamin und Cyansäure folgendermaſsen vor sich gehen:

$$CONH + \begin{matrix} NH_2.C(CH_3)_2 \\ CH \\ HO.C.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} NH\text{----}C(CH_3)_2 \\ CO \quad\quad CH \\ NH_2HO \;.\; C \;.\; CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} NH-C(CH_3)_2 \\ CO \quad CH \\ NH-C(CH_3) \end{matrix} + H_2O.$$

Bei den schwefelhaltigen Verbb. kann, falls die intermediär gebildeten Thioharnstoffe als Hydrosulfürverbb. reagieren, die Kondensation auch in anderer Weise verlaufen, indem entweder merkaptanartige Körper entstehen oder ein schwefelhaltiger Ring gebildet wird. In letzterem Falle tritt die Hydrosulfürgruppe statt der Amid-, resp. Imidgruppe bei der Wasserabspaltung in Reaktion.

Verbb.: 1. *Anhydrodiacetoncarbamid*, $C_7H_{12}N_2O$ (F. 194°, glänzende Rhomboëder aus h. W., Bzl.; zll. in A., Ä., Chlf.; wl. in k. W.), durch Erhitzen nicht zu verd.

wss. Lgg. äquivalenter Mengen von neutralem Diacetonaminoxalat und Kaliumcyanat zum Sieden.

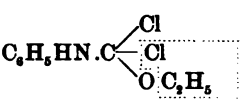
2. *Anhydrodiacetonsulfocarbamid,* $C_7H_{12}N_2S$ (F. 249° unter vorheriger Bräunung, farbl. Nadeln aus verd. A.; fast unl. in W.; ll. in A., l. in Ä.), erhalten durch Vermischen von sd. alkoh. Lsgg. äquimolek. Mengen von Diacetonamindioxalat und Kaliumrhodanat, Eindampfen des Filtrates und Erhitzen des zurückbleibenden Sirups auf ca. 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 277—80. 5/2. [24/1.] Berlin. I. Univ. Lab.)

WACHTER.

Felix Lengfeld u. **Julius Stieglitz,** *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Urethane.* Um die von den Vff. (**93**. II. 567) dargestellten Urethane in die entsprechenden Harnstoffe überzuführen, wurde die Einw. von Phosphorpentachlorid auf dieselben, und zwar zunächst auf das *Phenylurethan* untersucht. Beim langsamen Erwärmen des Gemisches entwickelt sich bei 55° das bei 53—55° schm. *Chloroformanilid,* welches sich bei Erwärmung auf 90—100° in *Phenylisocyanat* und HCl zers. Mit konz. wss. Ammoniak reagiert das Chloroformanilid unter Bildung von *Monophenylharnstoff,* F. 142°. Letzterer kann ohne Isolierung des Chloroformanilids gewonnen werden, wenn man das rohe Reaktionsprod. zwischen Phosphorpentachlorid und Phenylurethan mit Lg. oder Ä. verdünnt und langsam in konz. wss. Ammoniak gießt. Die Überführung dauert nur eine Stunde und ergiebt 75% der theoretischen Ausbeute. — Man kann annehmen, daß Phosphorpentachlorid auf Phenylurethan zunächst unter Bildung eines Zwischenprod. wirkt:

$$C_6H_5.NH.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.NH.C{<}^{Cl_2}_{OC_2H_5}.$$

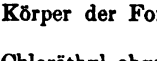
Das Zwischenprod. spaltet Chloräthyl ab:



$$= C_6H_5.HN.C{<}^{Cl}_{O} + C_2H_5Cl.$$

Um zu prüfen, ob ein solches Zwischenprod. existiert, wurde die *Einwirkung von HCl auf Anilidochlorameisensäureäthyläther* untersucht. Der Ä. wurde durch die Einw. von Phenylimidocarbonylchlorid auf Natriumalkoholat nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N : C.Cl_2 + NaO.C_2H_5 = C_6H_5.N : C{<}^{Cl}_{OC_2H_5} + NaCl$$

bereitet; er ist ein farbloses, bei 115—120° sd. Öl. Leitet man in dasselbe oder in eine Lösung des Öles in Lg. bei —12 bis —15° HCl-Gas, so entsteht zuerst eine Trübung oder Krystallbildung, ohne Entwicklung eines Gases. Nach einiger Zeit aber entweicht Chloräthyl, und es entsteht Chloroformanilid. Wahrscheinlich tritt hier zunächst das nämliche Zwischenprod. $C_6H_5.NH.C{<}^{Cl_2}_{OC_2H_5}$ durch Addition von HCl auf, wie bei der Rk. von PCl_5 mit Phenylurethan, und dieses spaltet selbst bei —15° schnell Chloräthyl ab. — Eine große Anzahl ähnlich verlaufender Rkk. kann durch Bildung intermediärer Additionsprodukte erklärt werden. Die Verbb. der Amidoäther $R.C{<}^{NR}_{OR}$ mit HCl sind vermutlich nicht als Salze $R.C{<}^{NR.HCl}_{OR}$, sondern als Körper der Formel  aufzufassen, wodurch die Geschwindigkeit, mit der sie Chloräthyl abgeben und in Säureamide übergehen, besser erklärt würde, als durch die Annahme, daß diese Verbb. Salze sind. Die Thatsache, daß diese Körper Platindoppelsalze bilden, beweist noch nicht ihre Natur als Salze. Die unter

der Einwirkung von Halogenwasserstoffen erfolgenden Vorgänge der Bildung u. Verseifung von Äthern können von diesem Gesichtspunkt aus durch die Gleichungen dargestellt werden:

$$R.COOH + HCl + HO.C_2H_5 = R.C(OH)(Cl)(OH) + HO.C_2H_5 = R.C(OH)(OC_2H_5)(OH) + HCl,$$

$$R.CO_2.C_2H_5 + HCl + HOH = R.C(OH)(Cl)(OC_2H_5) + HOH = R.C(CH)(OH)(OC_2H_5) + HCl.$$

Die entstehenden Prodd. spalten entweder W. oder A. ab, je nachdem das eine oder das andere Prod. in der umgebenden Fl. in geringerer Menge vorhanden ist. (Amer. Chem. J. **16**. 70—78. Chicago.) BODLÄNDER.

Bernard Diamand, *Eine Erklärung der Molekularstruktur des Benzols.* Ausgehend von der Vorstellung des Kohlenstoffatoms als Tetraëder und daraus abgeleitet des Acetylens als zwei in 3 Ecken verbundener Tetraëder, gelangt Vf. durch Zusammenschluſs dreier Acetylendoppeltetraëder mit je einer Ecke und unter Weglassung der durch Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen zu einem Körper, der wieder ein doppeltes Tetraëder darstellt und der Vorstellung Ausdruck verleiht, die sich Vf. von der Konfiguration des Benzolkernes macht. Wegen der Einzelheiten muſs auf das mit Figuren ausgestattete Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. **18**. 155—57. 3/2.) MUHLERT.

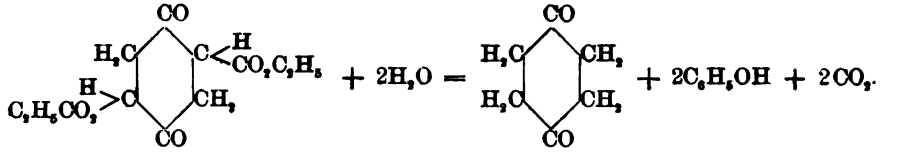
C. Loring Jackson und **W. H. Warren**, *Über die Einwirkung von Wasser auf Tribromtrinitrobenzol und Tribromdinitrobenzol.* Wie die Vff. (**92**. II. 459) gezeigt haben, wird durch Natriumalkoholat symmetrisches Tribromdinitrobenzol nach zwei verschiedenen Richtungen angegriffen; es werden entweder drei Bromatome oder zwei Nitrogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt. Auf Anregung von LOBRY DE BRUYN prüften die Vff. die Einw. einer wss. Lsg. von Natriumcarbonat auf das *symmetrische Tribromtrinitrobenzol.* Es wird beim Kochen mit wss. Sodalsg. in ein Gemisch der Natriumsalze von *Trinitrophloroglucin* und von einem *Tribromdinitrophenol*, $C_6Br_3.(NO_2)_2OH$, F. 194°, verwandelt. Letzteres bildet ein wasserfreies Bariumsalz. Die Einw. des wss. Alkalis ist also insofern der des Alkoholats gleich, als einesteils Nitrogruppen, anderenteils Brom dem Tribromdinitrophenol entzogen wird; während das Alkoholat aber zwei Nitrogruppen eliminiert, wird durch die wss. Lsg. nur eine Nitrogruppe entfernt. — Das aus symmetrischem Tribrombenzol dargestellte, bei 192° schm. *Tribromdinitrobenzol* giebt an die alkoh. Lsg. zwei Bromatome ab. Beim Kochen mit wss. Sodalsg. wird nur ein Bromatom entzogen, und es entsteht das bei 147—148° schm. *Dibromdinitrophenol*, $C_6HBr_2OH(NO_2)_2$, welches von dem durch GARZINO dargestellten isomeren Prod. verschieden ist. In GARZINO's Phenol haben die beiden Bromatome o- und p-Stellung zur Hydroxylgruppe, in dem Phenol der Vff. m-Stellung. Von GARZINO's Phenol enthält das Kaliumsalz $^1/_2$, das Bariumsalz 3 Mol. W. Das Kaliumsalz der Vff. ist wasserfrei, das Bariumsalz hat 2 Mol. W. (Amer. Chem. J. **16**. 28—35. Harvard College.) BODLÄNDER.

C. Loring Jackson und **H. N. Herman**, *Trianilidodinitrobenzol und gewisse verwandte Verbindungen.* Gemeinsam mit BENTLEY hat JACKSON (**92**. II. 463) gezeigt, daſs Anilidotrinitrophenyltartronsäureester in zwei physikalisch oder chemisch isomeren Formen auftritt, deren eine rot ist u. bei 140° schm., während die zweite, gelbe, Modifikation, F. 122°, besitzt. Auch von dem *Trianilidodinitrobenzol* wurden *zwei Modifikationen* beobachtet, deren eine Orangefarbe hat u. aus Mischungen von A. mit wenig Bzl. in quadratischen Prismen krystallisiert, während eine gelbe Modifikation aus Mischungen von A. mit viel Bzl. tafelförmige Krystalle oder Aggregate

bildet. Durch Umkrystallisation jeder Modifikation aus einem Gemisch von A. und Bzl. kann man sie teilweise in die andere Modifikation überführen. Eine Molekularverb. mit A. oder Bzl. ist keine Modifikation. Das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht ist für beide Modifikationen das normale. Beide schm. bei 179°, doch unterliegt die gelbe Form bei etwa 140°, ohne zu schm., einem Farbenwechsel in rot. Aus einem Gemisch von Chlf. und A. krystallisiert das Trianilidotrinitrobenzol mit 1 Mol. Chlf. in kurzen, dunkelbraunroten Säulen. Das *Tri-p-toluidodinitrobenzol* krystallisiert aus Chlf. in dunkelbraunroten Tafeln, die 1 Mol. Chlf. enthalten. Aus einem Gemisch von Bzl. und A. krystallisiert es in reinem Zustande in dunkelpurpurroten Tafeln, die bei 197° schm. und beim Umkrystallisieren aus A. teilweise in gelbe Krystalle umgewandelt werden, die, nachdem sie bei 180° einen Farbenumschlag in rot erlitten haben, ebenfalls bei 197° schm. Beide Modifikationen enthalten kein Lösungsmittel. Das *Tri-o-toluidodinitrobenzol* krystallisiert aus Gemischen von Bzl. und A. oder von Chlf. und A. in kurzen Nadeln von dunkelroter Farbe und F. 243°; es gelang weder eine Chloroformverb., noch eine gelbe Modifikation darzustellen. (Amer. Chem. J. **16**. 35—43. Harvard College.) BODLÄNDER.

Adolf Bayer, *Über die Konstitution des Benzols.* (9. Abhandlung.) (S. **93**. II. 682.) *Über die Reduktionsprodukte des Benzols.* BERTHELOT reduzierte zuerst das Benzol mit grofsem Überschufs von rauch. Jodwasserstoffsäure bei 280° (24 Std. Rohr), wobei ein Hexan (K. 69°) resultiert, welches aber nach Verf. wahrscheinlich mit Hexahydrobenzol gemengt war. Die hierbei erfolgte Sprengung des Ringes ist der gleichzeitigen Wirkung des Jods zuzuschreiben, da reiner Jodwasserstoff (Anwendung von Jodphosphonium oder von rotem Phosphor und HJ) das Benzol nicht reduziert. Das BERTHELOT'sche Verfahren ist umständlich und kostspielig, dagegen erwies sich nach Verf. das Tetrahydrochinon (Diketohexamethylen) von HERRMANN als Ausgangspunkt für das Studium der reduzierten Benzole als sehr geeignet. Dieser Körper kann jetzt leicht erhalten werden, läfst sich zu einem Glykol (Chinit) reduzieren, von welchem aus Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrobenzol dargestellt wurden. (Vorläufige Mitteilungen hierüber: **92**. I. 700; II. 175; **93**. I. 518).

Bei der Gewinnung des Diketohexamethylens aus Succinylobernsteinsäureäther wirkt die Ggw. von Alkalien nachteilig. Glatt verläuft die Verseifung, wenn man den Succinylobernsteinsäureäther bei möglichst feiner Verteilung und vorherigem Zusatz von etwas A. längere Zeit mit verd. Schwefelsäure kocht. Verseifung und CO_2-Abspaltung finden hierbei gleichzeitig statt:



Bei der Reduktion des Diketohexamethylens (F. 78°) mit Natriumamalgam zu Chinit darf die Fl. nie alkalisch werden, weshalb man von vornherein etwas Mononatriumcarbonat zusetzt und einen kräftigen Kohlensäurestrom durchleitet. Das Ende der Red. wird daran erkannt, dafs eine Probe der Fl. durch Phenylhydrazin nicht mehr getrübt wird. (Verwendet zu 10 g Diketon 4 g Dicarbonat, 100 g W. zur Lsg. und 260 g 3 %ig Amalgam).

Der resultierende Chinit giebt mit Essigsäureanhydrid festen *trans-Diacetylchinit*, $C_{10}H_{16}O_4$ (K. 145—147° bei 25 mm; 245—250° bei 710 mm; F. 102—103°, farbl. Krystalle aus absol. A.) und zunächst flüssigen, später krystallin. erstarrenden *cis-Diacetylchinit*, $C_{10}H_{16}O_4$ (K. 145—147° bei 25 mm; F. 34—36°, farbl. Krystalle aus verd. A. durch Eintragen eines Krystalls). Nach Verseifung der betr. Diacetyl-

chinite mit Baryt (Kochen, kleiner Überschuſs) werden *trans-Chinit* (F. 139°) und *cis-Chinit* (F. 100—102°), als farbl., krystallin., äuſserlich nicht zu unterscheidende Körper erhalten. Beide sind ll. in W., A., swl. in Ä., Chlf., schmecken anfangs schwach süſs, dann bitter, sind gegen Permanganat in der Kälte beständig, destillieren unzersetzt.

Mit rauchender Bromwasserstoffsäure resultieren aus dem Chinit festes trans-p-Dibromhexamethylen, $C_6H_{10}Br_2$ (F. 113°, fast farbl. Krystalle aus Ä.), resp. die flüssige cis-Verb., $C_6H_{10}Br_2$.

Dibromhexamethylen (10 g), mit Chinolin (50 g) bis zum Sd. erhitzt, liefert *Dihydrobenzol (Cyclohexadien)*, C_6H_8 (K. 84—86° korr., benzolähnliche Fl. von lauchartigem Geruch, entfärbt $KMnO_4$ sofort, wird bei Zusatz von konz. H_2SO_4 zur alkoh. Lsg. blau). Nach KARL HOFMANN ist die Färbung von dem Mengenverhältnis des A. zu H_2SO_4 abhängig. Die Lsg. von einem Tropfen Substanz in 5 ccm A. wird beim allmählichen Zusatz von 5 ccm H_2SO_4 (unter Kühlung) intensiv violettstichig rot. Verdünnt (mit A. und H_2SO_4, 1 : 2) zeigt sich im Spektrum ein schwacher Streifen im $\lambda = 653$; von Rot $\lambda = 614$ an bis zum Violett ist alles Licht absorbiert. Bei weiterer Verdünnung verschwindet der Streifen im Rot, und es erscheint je ein Streifen im Gelb und im Grün. Mit Brom in Chlf. unter Kühlung liefert das Dihydrobenzol das Tetrabromid (F. 184—185°, weiſse, oktaëderähnl. Krystalle aus Chlf.).

Mit rauch. HJ entsteht bei 100° (Rohr) aus dem Chinit das p-Dijodhexamethylen in fester trans-Form (F. 144—145°) und flüssiger cis-Form.

Ein Gemisch von Jodhydrin des Chinits (Jodcyclohexanol) und Dijodid erhält man, wenn beim Eindampfen einer Chinitlsg. in überschüss. verd. Jodwasserstoffsäure die Rk. mittels k. W. unterbrochen wird, sobald Trübung von Dijodidbildung eintritt. Das Gemisch von Dijodid und Jodhydrin wird ausgeäthert und die gleiche Operation wiederholt (30—40 mal), bis alles Chinit (5 g) umgewandelt ist.

Eine Lsg. des Gemisches von Jodhydrin und Dijodid in Eg. (10-fache Menge) führt durch Reduktion mit überschüss. Zinkstaub und Oxydation des resultierenden jodfreien Öles mit Permanganat in der Kälte unter Zusatz von etwas Sodalsg. zu *Oxyhexamethylen* (Cyclohexanol) (F. 16—17°; K. 157—158° bei 716 mm, resp. korr. 160—161°, krystallin. erstarrendes Öl, riecht wie Fuselöl, schmeckt brennend, wird durch K_2CO_3 aus der wss. Lsg. ausgesalzen). Salpetersäure oxydiert dasselbe beim Erwärmen zu Adipinsäure.

Derivate des Oxyhexamethylens: 1. *Acetylderivat* (K. 172—174° bei 720 mm, korr. 175—177°, farbl. Öl). — 2. *Phenylurethan* (F. 80—81°, Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in Lg.) mittels Phenylcyanat.

Durch Erwärmen (Wasserbad, Rohr) des Oxyhexamethylens mit HBr, resp. HJ (rauchend) erhält man Monobromhexamethylen (K. 162—163° bei 714 mm unter ganz geringer Zers.; korr. 165—166°, wasserhelle, schwere Fl.), resp. Monojodhexamethylen (K. ca. 180° unter geringer Zers., Öl).

Mit Chinolin (5 Tle.) erhitzt, reagiert Monobromhexamethylen bei 180—190°, und es destilliert bei Erhöhung der Temp. bis zum K. des Chinolins neben letzterem *Tetrahydrobenzol*, (Cyclohexan) C_6H_{10} (K. 80—82° bei 715 mm; corr. 82—84°, farbl., petroleumähnl. riechende Fl.; wird in alkoh. Lsg. durch konz. H_2SO_4 gelb, nicht blau).

Die Reduktion des Monojodhexamethylens mit Zinkstaub in Eg.-Lsg. führt schlieſslich zu *Hexamethylen (Cyclohexan)* C_6H_{12} (K. 77—77,5° bei 718 mm; korr. 79—79,5°, wasserklare, petroleumartig riechende Fl.; völlig beständig gegen KMO_4); welches sich wie ein gesättigter KW-stoff verhält.

Einzelne Verbb. 1. *Tetrahydrophenol* (Cyclohexenol) (K. 163° bei 716 mm, korr. 166°, leicht bewegliche Fl., riecht wie Caprylalkohol, l. in W., entfärbt sofort $KMnO_4$-Lsg.), erhalten aus Jodhydringemisch des Chinits (s. o.) durch Destillation mit Chinolin, giebt ein *Phenylurethan* (F. 79°, Nadeln aus verd. A.). — 2. *Ketohexa-*

methylen (K. 152—153° bei 716 mm, korr. 155—156°, leichtflüssiges, farbl. Öl von aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch, l. in W.), wird durch Ammoniumsulfat ausgesalzen, erhalten durch Oxydation des Oxyhexamethylens mittels BECKMANN'scher Chromsäuremischung, identisch mit dem bei der Destillation von pimelinsaurem Kalk erhaltenen Keton (J. WISLICENUS und MAGER, **93**. II. 422), wird mit mäfsig verd. HNO_3 zu *Adipinsäure* (F. 148—149°) oxydiert, liefert mit Hydroxylamin das *Ketohexamethylenoxim* (F. 88°, stark lichtbrechende, sechseitige Prismen von campherähnl. Geruch, zll. in W., sll. in A., Ä., wl. in Lg.), welch' letzteres mit Na u. A. fast quantitativ zu *Hexamethylenamin* (K. 130—131° bei 717 mm, korr. 133—134°, farbl., stark coniinähnl. riechende Fl., wl. in W.) reduziert wird.

Vom Hexamethylenamin beschreibt Verf. u. a. das *Chlorhydrat* (F. 204°, weifs, krystallin.), — das *Acetylderivat* (F. 104°, seideglänzende Nädelchen aus verd. A.). — das *Benzoylderivat* (F. 147°, seideglänzende Nadeln aus verd. A.), — den *Phenylharnstoff* (F. 180°, Nadeln aus verd. A.), — den *Phenylthioharnstoff* (F. 147—148°, vierseitige Täfelchen aus absol. A.).

Mit Phenylhydrazin liefert Ketohexamethylen das *Phenylhydrazon* (F. 74—77° unter Zers.; erweicht vorher; feine weifse Nädelchen), welches beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren einen Körper mit allen Eigenschaften des *Hydrocarbazols* von GRÄBE und GLASER lieferte; nur der F. wurde statt bei 120° (GRÄBE), resp. 109° (DRECHSEL) bei 114° gefunden.

3. Derivate des *Tetrahydrobenzols:* a. *Nitrosochlorid* (F. 152—153° unter Zers., weifse Nädelchen); — b. *Nitrosat*, $C_6H_{10}(NO)(ONO_2)$ (F. 150° unter momentaner Zers., weifse Nadeln); — c. *Nitrosit* $C_6H_{10}(NO)(ONO)$ (F. ca. 150° unter Zers., weifse Flocken).

Hinsichtlich der Beziehung zu den Terpenen giebt das Tetrahydrobenzol leicht die für die meisten Terpene charakteristischen, krystallin. Verbb. — Nitrosochlorid, Nitrosit und Nitrosat, während das Dihydrobenzol dieses nur schwierig oder gar nicht thut. Die beschriebenen Hydrobenzolkörper sind die Muttersubstanzen von folgenden Derivaten der Terpenreihe: Dihydrobenzol ... Terpen?; Tetrahydrobenzol ... Menthen; Hexahydrobenzol ... Hexahydrocymol; — Chinit ... Terpin; Dibromid des Chinits ... Dihydrobromid des Limonens; Tetrahydrophenol ... Terpineol; — Hexahydrophenol ... Menthol; Ketohexamethylen ... Menthon; Bromhexamethylen ... Menthylbromid.

Die neue Nomenklatur erscheint für die hydrierten Benzole als sehr geeignet: Z. B. Cyclohexan, C_6H_{12}, Cyclohexen, C_6H_{10}, Cyclohexadien, C_6H_8 (s. o.).

Die physikalischen Unterss. (K., Verbrennungswärme) ergaben nach STOHMANN folgendes: Im Benzolkerne können nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein, d. h. Doppelbindungen, welche den der ungesättigten Verbb. der Fettreihe gleichwertig sind. Die Bindungen sind am festesten im intakten Benzolkern, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbb. und sind in den Hexahydroverbb. wieder sehr stabil, aber nicht so, wie im ursprünglichen Kerne. Dieses Resultat steht mit dem chemischen Verhalten der betr. Körper im vollsten Einklang.

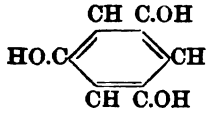
Diese chemischen Beziehungen spiegeln sich auch in den KK. Bei der Red. von Bzl. zu Dihydrobenzol steigt K. um fast 5°; bei den weiteren Reduktionen tritt eine kleine Abnahme von K. ein, so dafs das Hexahydrobenzol nur ca. 1° niedriger siedet als Bzl. Bei Sprengung des Ringes findet starke K-Erniedrigung statt, indem Hexan um 10° niedriger sd. als Hexahydrobenzol. (LIEBIG's Ann. **278**. 88—116. 15/12. [12/11.] 93. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

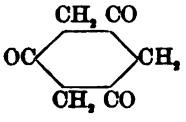
G. Merling, *Über Dihydroresorcin*. Ähnlich wie nach A. v. BAEYER das Phloroglucin sowohl als Trioxybenzol (I.), wie als Triketohexamethylen (II.) aufzutreten vermag, reagiert auch nach Vf. das aus Resorcin leicht durch Kochen der wss. Lg.

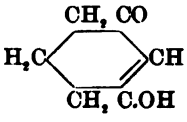
mit Natriumamalgam und Einleiten von CO_2 zur Verhinderung der Bildung von NaOH erhältliche *Dihydroresorcin*, $C_6H_8O_2$ (F. 104—106° unter Zersetzung, farblose, glänzende Prismen aus Bzl.; ll. in W., A., Chlf.; swl. l. in wasserfreiem Ä., CS_2, Lg.) in zwei tautomeren Formen als *m-Oxyketotetrahydrobenzol* (III.), und als *m-Diketohexamethylen* (IV.).

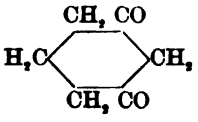
Dihydroresorcin reagiert sauer, zersetzt die Carbonate der Alkalien, alkalischen Erden und kohlensaures Silber schon in der Kälte unter Aufbrausen und Bildung krystallisierender Salze (V.): z. B. 1. *Natriumsalz*, $C_6H_7NaO_2$ (farblose, strahlige, sehr zerfließliche Masse von neutraler Rk.). — 2. *Bariumsalz*, $(C_6H_7O_2)_2Ba$ (farblose, strahlige, luftbeständige Krystallmasse, unl. in A.). — 3. *Silbersalz*, $C_6H_7AgO_2$ (graue, glänzende Nadeln aus W.).

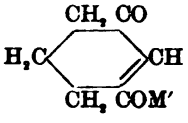
Die alkal. Lsg. des Dihydroresorcins entfärbt Permanganatlsg. in der Kälte momentan, wobei als Hauptoxydationsprodukte Glutarsäure, $C_5H_8O_4$ (F. 95—97°), und Kohlensäure, in kleinen Mengen Bernsteinsäure u. Oxalsäure auftreten.

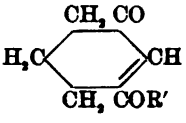
I. 

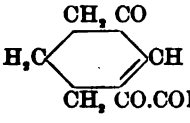
II. 

III. 

IV. 

V. 

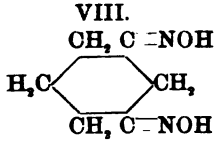
VI. 

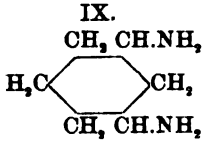
VII. 

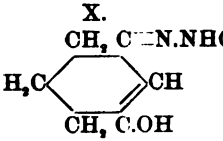
Durch Einw. von Jod- und Bromalkylen auf Dihydroresorcinsilber entstehen die *Dihydroresorcinäther* (VI.) (nicht rein erhalten; durch W. zerlegt), durch Einw. von Säurechloriden auf dasselbe Salz *Acylderivate* (VII.) (nicht rein erhalten; durch W. zerlegt).

Mit einem Mol. Chlorwasserstoff, resp. einem Mol. Brom liefert Dihydroresorcin Monochlortetrahydroresorcin, $C_6H_9ClO_2$ (farbloses, krystallinisches Pulver, luftbeständig, fast unl. in Ä. etc.; durch W. zerlegt), resp. Dibromtetrahydroresorcin, $C_6H_8Br_2O_2$ (farbloses, krystallinisches Pulver; sehr unbeständig). Letzteres geht beim Stehen mit W. langsam, beim Erhitzen mit W. schnell unter Abspaltung von 1 Mol. HBr in Monobromdihydroresorcin, $C_6H_7BrO_2$ (F. 166° unter HBr-Entwicklung; mikr. Nadeln aus h. A., Eg; glänzende Blätter aus sd. Chlorbenzol) über. Diese Verb. zersetzt ebenfalls die Carbonate der Alkalien und alkal. Erden.

Gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Cyanwasserstoff verhält sich Dihydroresorcin wie m-Diketohexamethylen (IV.). Das mittels Hydroxylamin resultierende *Dihydroresorcindioxim* (VIII.), $C_6H_8(NOH)_2 + 2H_2O$ (F. 154—157°, wasserfrei; glzde. Prismen oder Nadeln aus sehr verd. wss. Lsg.; Krystallwarzen oder feine Nadeln mit 1—2 H_2O aus konz. wss. Lsg.) wird in sd. alkohol. Lsg. durch Natrium glatt zu *m-Diamidohexamethylen* (IX.), $C_6H_{10}(NH_2)_2$ (K. 193° bei 752 mm, farbloses, etwas dickliches Öl; D^{15}. 0,956, ll. in absolut. Ä., riecht wie Äthylendiamin, zieht begierig CO_2 an) reduziert.

VIII. 

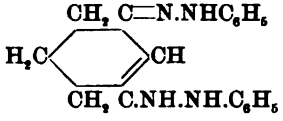
IX. 

X. 

Mit 1 Mol. Phenylhydrazin liefert das Dihydroresorcin das beständige *Dihydroresorcinphenylhydrazon*, (X.), $(C_6H_8O)=(N.NHC_6H_5)$ (F. 176—177°, glänzende, farblose Nadeln aus h. verd. A.; unl. in W., reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Kochen), welches durch mehr Phenylhydrazin, vermutlich nach vorübergehender Bildung des unbeständigen Dihydrazons, in die *Hydrazon-Hydrazinverbindung* (XI.) übergeht. Letzteres ist sehr veränderlich und wird leicht (Phenylhydrazin als Oxydationsmittel) zu dem *Hydrazonazokörper* (XII.), $C_6H_7(=N-NHC_6H_5)(-N=NC_6H_5)$ (prachtvoll karminrotes Pulver als Nd., resp. granatrote Prismen mit stahlblauem Reflex aus sd. A. umgewandelt.

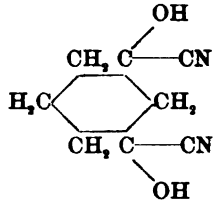
Dihydroresorcin verhält sich somit gegen Phenylhydrazin wie Phlorglucin (**89**. II. 744) und Succinylobernsteinsäureester (**91**. II. 801) u. steht in seinem chemischen Verhalten zwischen dem Phloroglucin und dem p-Diketohexamethylen BAEYER's (HERMANN's Tetrahydrochinon).

XI.



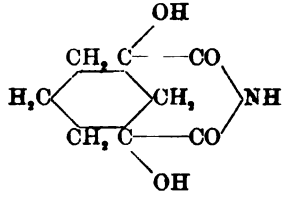
XII.

XIII.

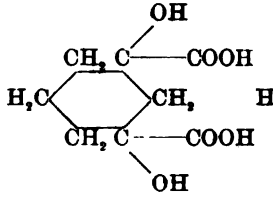


Mit Cyanwasserstoff vereinigt sich Dihydroresorcin zu *Dihydroresorcindicyanhydrin* (XIII.) (gelber Sirup), das durch konz. Salzsäure bei gelinder Wärme in *Dioxyhexahydroisophtalimid* (XIV.), $C_8H_{11}NO_4$ (F. 272—273° unter Gasentwicklung; glänzende Prismen aus sd. W.; ll. in Natronlauge, Kalilauge), bei Siedehitze in *Dioxyhexahydroisophtalsäure*, (XV.), $C_8H_{12}O_6$ (F. 217—218° unter Gasentwicklung, Nadeln oder glänzende Prismen aus h. W.; wl. in k. W.; ll. in h. W.; unl. in A., Ä.), und deren *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_5$ (F. 174—176°, glänzende Prismen aus Eg.; sll. in W.), übergeht.

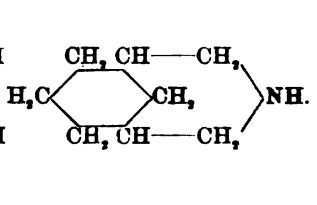
XIV.



XV.



XVI.

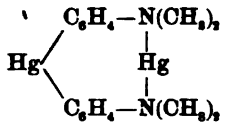


Durch Reduktion des Dioxyhexahydroisophtalimids in sd. amylalkoh. Lsg. durch Natrium entstehen ölige Basen, deren Hauptbestandteil Piperidin ist. Die gehoffte Base (XVI.), die m-Kombination von Piperidin mit Hexamethylen, von welcher aus man zur Synthese von dem Tropidin nahe stehenden Basen gelangen könnte, trat nicht auf, läßt sich aber wahrscheinlich durch Reduktion des Imids der Hexahydroisophtalsäure mit Na und Amylalkohol gewinnen. (LIEBIG's Ann. **278**. 20—57. 15/12. [16/10.] 93.) WACHTER.

de Forcrand, *Thermischer Wert des Orcins.* Vf. hat in den beiden Hydroxylgruppen des Orcins, $C_6H_3.CH_3(OH)_2$, den Wasserstoff durch Natrium ersetzt und somit ein Mononatrium- und ein Dinatriumorcin erhalten. Die bei diesen Rkk. entwickelte Wärme wurde bestimmt, wobei sich für jede der beiden Funktionen ein

mittlerer Wert von +39,68 Cal. ergab. Diese Zahlen liegen denen, die man bei anderen untersuchten Phenolen erhalten hat, sehr nahe. (C. r. **118**. 284—86. [5/2.*].)
SACHSSE.

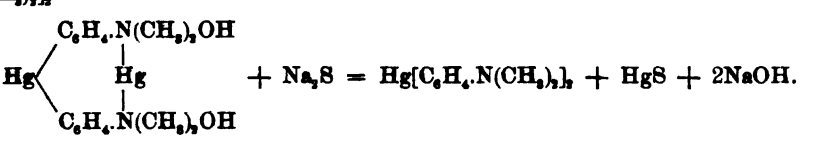
L. Pesci, *Organische Quecksilberverbindungen des Dimethylanilins.* Läßt man Quecksilberoxyd auf Dimethylanilin wirken, oder behandelt man Mercuriacetat mit Dimethylanilin, so erhält man einen krystallinischen Körper, der das Acetat eines



komplexen Diammoniums darstellt, in dem die beiden Hg-Atome verschiedene Stellungen einnehmen. Während das eine sich mit zwei N-Atomen in Verb. befindet, hängt das andere an zwei Benzolkernen und steht, wie die Verss. zeigen, in p-Stellung zu dem an demselben Benzolkerne hängenden N-Atome. Vf. nennt daher das Diammonium ein *p-Merkuridiphenylentetramethylmerkuridiammonium*. Behandelt man das Acetat mit Kali, so erhält man das Hydrat (dessen Formel durch Hinzufügung der OH-Gruppe an jede der $N(CH_3)_2$-Gruppen in der obigen Formel gefunden wird). Das Hydrat ist in k. W. wl., in h. W. ll., es wird bei 150° gelb und schm. bei 179° zu einer braunen Fl. Das Acetat, das wie oben erwähnt dargestellt wird, enthält zweimal die $N(CH_3)_2C_2H_3O_2$-Gruppe und l. sich leicht in sd. A., bei dessen Abkühlung es sich krystallinisch abscheidet. Es l. sich auch in Bzl., Chlf. und Essigsäure, in W. ist es unl. Das Chlorid der Diammoniumbase bildet farblose, glänzende Blättchen, unl. in W., am Lichte veränderlich.

Behandelt man das p-Merkuridiphenylentetramethylmerkuridiammoniumhydrat mit Jodmethyl, so entsteht das *p-Merkuridiphenylenhexamethyldiammoniumjodid*, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$, bei dessen Behandlung mit Silberoxyd das Hydrat sich bildet, dessen Lsg. stark kaustisch ist und die CO_2 der Atmosphäre anzieht. Ebenso erhält man durch Behandlung des Jodids mit Chlorsilber das Chlorid. Das Verhalten des p-Merkuridiphenylentetramethylmerkuridiammoniumhydrats gegen Jodmethyl ist ein Beweis für die verschiedene Stellung der beiden Hg-Atome in dieser Base. Behandelt man das hierbei entstehende Hexamethyldiammoniumjodid, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$, mit Schwefelnatrium, so entsteht Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5(CH_3)_3NJ$.

Bei Einwirkung äquimolekularer Mengen von Schwefelnatrium auf p-Merkuridiphenylentetramethylmerkuridiammoniumhydrat verliert dieses das an die beiden N-Atome gebundene Quecksilber, und es entsteht *p-Merkuridimethylanilin*, $Hg[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$:



Das Chlorid des p-Merkuridiphenylenhexamethyldiammoniums verliert durch Einw. von Brom sein Quecksilber und geht in das Chlorid des *p-Bromtrimethylphenylammoniums* über, dessen Chloroplatinat, $[C_6H_4Br(CH_3)_3NCl]_2PtCl_4$, analysiert wurde. Das p-Merkuridimethylanilin, das nach der Methode von SCHENK und MICHAELIS (**88**. 784) dargestellt wurde, geht durch Einw. von Jodmethyl in das p-Merkuridiphenylenhexamethyldiammoniumjodid über, identisch mit dem oben auf anderem Wege erhaltenen Körper. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 521—29. 15/1. Parma.)
SACHSSE.

L. Pesci, *Konstitution des Merkuriphenylamins und des Methylphenylmerkuriammoniums.* Das Merkuriphenylamin, C_6H_5NHg, hat Vf. früher (**92**. II. 213) beschrieben. Durch Einw. von Jodmethyl auf dasselbe erhält man das p-Merkuridiphenylenhexamethyldiammoniumjodid, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$ (siehe das vorst. Ref.),

wenn man das zunächst bei der Einw. entstehende gelbe Pulver zur Entfernung von 1 Atom Hg mit Schwefelbarium zers. Dasselbe Produkt erhält man auch aus dem Methylphenylmerkuriammonium (**92**. II. 522), woraus Vf. auf die ähnliche Konstitution des Merkuriphenylamins und des Methylphenylmerkuriammoniums schließt. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 529—33. 15/1. Parma.) SACHSSE.

Antonio Piccinini, *Organische Quecksilberverbindungen des Diäthylanilins.* Ähnliche Verss. wie PESCI (s. das vorst. Ref.) hat Vf. mit dem Diäthylanilin durchgeführt. Zunächst wurde durch Einw. von Diäthylanilin auf Merkuriacetat das *p-Merkuridiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumacetat:*

$$Hg<^{C_6H_4N(C_2H_5)_2.C_2H_3O_2}_{C_6H_4N(C_2H_5)_2.C_2H_3O_2}>Hg$$

dargestellt, das dann durch kaustisches Kali in sein *Hydrat* umgewandelt wurde. Durch Einw. von Jodmethyl geht dann das Hydrat in das *p-Merkuridiphenylentetraäthyldimethydiammoniumjodid*, $Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J]_2$, über, wobei das zweite an die N-Atome des Hydrats gebundene Hg-Atom als HgJ_2 eliminiert wird. Behandelt man die wss. Lsg. dieses Jodids mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man das *p-Merkuridiphenylentetraäthyldimethyldiammoniumhydrat*, dessen wss. Lsg. ätzend ist und CO_2 anzieht. Ersetzt man in dem Jodid, $Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J]_2$, das Quecksilber durch Wasserstoff, indem man mit Schwefelnatrium behandelt, so entsteht das *Methyldiäthylphenylammonium*, von dem das Chloromerkurat und das Chloroplatinat $[C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3Cl]_2.[HgCl_2]_3$ und $[C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3Cl]_2PtCl_4$, analysiert wurden.

Um den Beweis zu führen, daß das Quecksilber in den Derivaten des Diäthylanilins sich in p-Stellung befindet, mußte aus dem p-Merkuridiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumhydat das an den N gebundene Hg entfernt und nachgewiesen werden, daß das übrigbleibende Produkt wirklich p-Merkuridiäthylanilin sei. Da diese Substanz indes noch nicht bekannt ist, so hat sie Vf. aus p-Bromdiäthylanilin durch Einw. von Na-Amalgam dargestellt und ihre Identität mit dem Merkuridiäthylanilin aus p-Merkuridiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumhydrat nachgewiesen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 534—43. 15/1. Parma.) SACHSSE.

Girolamo Ruspaggiari, *Organische Quecksilberverbindungen des Äthylanilins.* Durch Behandlung von Merkuriacetat mit Äthylanilin erhält man das *p-Merkuridiphenylendiäthylmerkuridiammoniumacetat*, $Hg<^{C_6H_4NH(C_2H_5).C_2H_3O_2}_{C_6H_4NH(C_2H_5).C_2H_3O_2}>Hg$, aus dem durch Ätzkali das entspr. Hydrat dargestellt wird. Läßt man auf das Hydrat Jodmethyl einwirken, so wird auch hier, wie in den früheren Fällen (vgl. die vorst. Reff.), das an den N gebundene Hg entfernt, und es entsteht *p-Merkuridiphenylentetramethyldiäthyldiammoniumjodid*, $Hg[C_6H_4N.C_2H_5.(CH_3)_2J]_2$. Entzieht man dem p-Merkuridiphenylendiäthylmerkuridiammoniumhydrat das Quecksilber durch Schwefelnatrium, so erhält man das *Merkuriäthylanilin*, $Hg(C_6H_4NHC_2H_5)_2$. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 544—48. 15/1. Parma.) SACHSSE.

A. Michaelis, *Untersuchungen über aromatische Borverbindungen.* In der aliphatischen Reihe sind sämtliche Derivate der Orthoborsäure, $B(OH)_3$, bekannt, welche entstehen, indem die Hydroxylgruppen nach einander durch Äthyl ersetzt werden (FRANKLAND).

Die aromatischen Borverbb. lassen sich nach Vf. u. seinen Schülern leicht durch Einw. von Chlorbor auf die entsprechenden Quecksilberverbb. erhalten, und zwar bei den Quecksilberverbb. der KW-stoffe durch Erhitzen und bei jenen des Anisols und Phenetols bei gewöhnlicher Temperatur. Die aromatischen Borsäuren krystallisieren schön, sind gut charakterisiert, zum Teil nur schwach basisch und liefern mit $HgCl_2$ in wss. Lsg. aromatische Quecksilberchloride und Borsäure. Die Borsäuren der aro-

matischen KW-stoffe geben leicht Anhydride, während die des Anisols und Phenetols kein W. abgeben.

a. *Diphenylborverbindungen* von M. BEHRENS. 1. Diphenylborchlorid, $(C_6H_5)_2BCl$ (K. 270—271°, farblose, dickliche, an der Luft schwach rauchende Fl., durch W. erst durch längeres Erhitzen zersetzt), erhalten durch Erhitzen (300—320°, 24 Stdn., Rohr) von Phenylborchlorid (8 g) mit Quecksilberdiphenyl (18 g):

$$C_6H_5BCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2BCl + ClHg.C_6H_5.$$

2. *Diphenylborsäure*, $(C_6H_5)_2B.OH$ (F. 264—267°, farblose, resp. leicht gelbe strahlig-krystallinische Masse von dillartigem Geruch, unl. in W., ll. in Ä., A., PAe. erhalten durch Erhitzen von Diphenylborchlorid mit W., verbrennt in der leuchtlosen Bunsenflamme mit schön grüner Farbe.

b. *o-Tolylborverbindungen* von M. BEHRENS. 1. o-Tolylborchlorid (K. 193°, farblose, etwas dickliche Fl. von stechendem Geruch, bildet an der Luft weifse Nebel), aus o-Quecksilberditolyl (F. 108°) und Chlorbor bei 150—180° (12 Stunden, Rohr), zersetzt sich mit W. unter Zischen zu — 2. *o-Tolylborsäure*, $CH_3.C_6H_4.B(OH)_2$ (F. 160 bis 161°, Nädelchen aus h. W., ll. in A., Ä., zll. in h. W., wl. in PAe., k. W.), giebt mit $HgCl_2$ das o-Tolylquecksilberchlorid, C_7H_7HgCl (F. 146°, MICHAELIS u. GENZKEN, **88**. 12) und liefert schon im Exsikkator über H_2SO_4 das — 3. *o-Tolylboroxyd*, $CH_3.C_6H_4.BO$ (F. 160—161°, zerfällt zu äufserst feinem Pulver). Nach dem gleichen F. geht die o-Toluylsäure offenbar vor dem Schmelzen in das Oxyd über.

c. *Naphtylborverbindungen* von M. BEHRENS. 1. *α-Naphtylborchlorid*, α-$C_{10}H_7BCl_2$ (K. ca. 164° bei 25 mm unter teilweiser Zersetzung, Fl.), aus α-Quecksilberdinaphtyl (F. 243°, OTTO) und Borchlorid bei 120—150° (11 Stunden), giebt mit W. unter heftiger Rk. — 2. *α-Naphtylborsäure*, $C_{10}H_7B(OH)_2$ (F. 259°, erweicht bei 242°, farblose Nadeln, ll. in Ä., A., h. W., wl. in PAe., k. W.), bildet schwer Salze, z. B. *Silbersalz*, $C_{10}H_7B(OAg)_2$ (gelblicher, amorpher, flockiger Nd., leicht zersetzlich). — 3. *α-Naphtylboroxyd*, α-$C_{10}H_7BO$ (weifses, mkr. krystallinisches Pulver, l. in A.), aus α-Naphtylborsäure im Exsikkator über H_2SO_4. — 4. *β-Naphtylborchlorid*, β-$C_{10}H_7BCl_2$ (F. 116°, annähernd rein, farblose Nadeln, ll. in trockenem Bzl., Ä., PAe.), erhalten durch Erhitzen (150°) von *β-Quecksilberdinaphtyl*, $(C_{10}H_7)_2Hg$ (F. 238°, farblose oder schwach gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen, unl. in W., Ä., k. A., wl. in h. A., h. Bzl. etc.) mit Chlorbor. Das β-Quecksilberdinaphtyl lieferte als Derivate: das Chlorid, $C_{10}H_7HgCl$ (F. 271°, farblose Nadeln), das Bromid, $C_{10}H_7HgBr$ (F. 266°, farblose, mkr. Nädelchen), das Jodid, $C_{10}H_7HgJ$ (F. 251°, schwach gelbliche Blättchen), das *Formiat*, $C_{10}H_7HgOCOH$ (F. 155—158°, farblose, glasglänzende Blättchen), das *Acetat*, $C_{10}H_7HgO.C_2H_3O$ (F. 147—148°, farblose Nadeln). — 5. *β-Naphtylborsäure*, β-$C_{10}H_7B(OH)_2$, in zwei Modifikationen, nämlich aus W. in farblosen, breiten Blättern (F. 248°), aus wenig A. mittels W. in Nädelchen (F. 266°); letztere Modifikation geht durch Umkrystallisieren aus h. W. in erstere über; erhalten aus dem β-Naphtylborchlorid mittels W., liefert das *Bariumsalz*, $(C_{10}H_7BOH.O)_2Ba$ (schwach rötliche Blättchen, l. in h. W.), den *Methylester*, $C_{10}H_7B(OCH_3)_2$ (K. 160—180° bei 50 mm, fast geruchlose, dickliche, farblose Fl., bräunt sich am Licht). — 6. *β-Naphtylboroxyd*, β-$C_{10}H_7BO$ (F. 266°, farbl. Nadeln, l. in A.), aus der Säure (5) im Exsikkator über H_2SO_4.

d. *p-Anisylborverbindungen* von J. RABINERSON. 1. p-Anisylborchlorid, $CH_3O.C_6H_4.BCl_2$ (K. 182° bei 170 mm, farblose Fl., wird beim Aufbewahren leicht hellrot bis violett, erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse vom F. ca. +30°, raucht stark an der Luft), erhalten aus p-Quecksilberdianisyl, $Hg(C_6H_4OCH_3)_2$ (**90**. II. 439) und Chlorbor bei gewöhnlicher Temperatur, giebt mit W. unter heftigem Zischen — 2. die *p-Anisylborsäure*, $CH_3O.C_6H_4.B(OH)_2$ (F. 201—203°, weifse, tafelförmige Krystalle aus W., wahrscheinlich monoklin, ll. in Ä., A., h. W.), welche nicht in das Oxyd, $CH_3O.C_6H_4BO$, übergeführt werden kann.

e. *o-Anisylborverbindungen* von W. GEISLER. 1. o-Anisylborchlorid, $CH_3O.C_6H_4.BCl_2$, erhalten aus Chlorbor und o-Quecksilberdianisyl (F. 108°, monokline Pri... ll. in Bzl., Chlf., l. in h. A.) liefert — 2. die *o-Anisylborsäure*, $CH_3O.C_6H_4.B(O...$ (F. 165°, glänzende Blättchen aus h. W., brennt mit grüngesäumter Flamme).

Derivate des o-Quecksilberdianisyls: Chlorid, $CH_3O.C_6H_4HgCl$ (F. 173—... Nädelchen, resp. Tafeln); Bromid (F. 183°); Jodid (F. 165°, farblose Nädelch... *Acetat*, $CH_3O.C_6H_4.HgOC_2H_3O$ (F. 123—124°, Nädelchen aus A.).

f. *p-Phenetylborverbindungen* von W. GEISLER. 1. p-Phenetylborchlorid, $C_2H_5...$ $C_6H_4.BCl_2$ (K. 220° bei 400 mm, farblose, sich leicht rötende Fl., erstarrt beim ... kühlen krystallinisch, F. 2°, raucht stark an der Luft), erhalten aus p-Quecksil... diphenetyl (F. 135°, glänzende Blättchen aus konz. Benzollsg., resp. glänzende, wi... ähnliche Krystalle, wahrscheinlich monoklin) und Borchlorid bei gewöhnlicher T... peratur (Rohr).

Derivate des p-Quecksilberdiphenetyls: Chlorid, $C_2H_5O.C_6H_4.HgCl$ (F. 2... Nädelchen); Bromid (F. 241,5°); Jodid (F. 216°); *Oxyd*, $O(HgC_6H_4.OC_2H_5)_2$ (F. 3... Nädelchen); *Acetat*, $C_2H_5O.C_6H_4.Hg.OC_2H_3O$ (farblose, rhomboedrische Täfelch... Nadeln aus A.); *Propionat* (F. 116°, weiße Nadeln); *Butyrat* (F. 105,5°, weiße Nä... chen); *Cyanid*, $C_2H_5O.C_6H_4.HgCN$ (F. 158—159°, perlmutterglänzende Blättchen ... A.); *Sulfocyanid*, $C_2H_5O.C_6H_4.HgSCN$ (F. 210°, glänzende Nädelchen aus A.).

2. *p-Phenetylborsäure*, $C_2H_5O.C_6H_4.B(OH)_2$ (F. 159°, Prismen aus Ä., Nadeln ... h. W.), aus dem Chlorid mittels W., bildet kein Anhydrid und mit Basen keine Sal...

g. *o-Phenetylborverbindungen* von W. GEISLER. 1. o-Phenetylborchlorid (... Fl.), erhalten aus o-Quecksilberdiphenetyl (F. 224°, glänzende Nädelchen, ll. in... Bzl. etc.) u. Chlorbor bei gewöhnlicher Temperatur, liefert mit W. — 2. die *o-Phe... tylborsäure*, $C_2H_5O.C_6H_4.B(OH)_2$ (F. 171°, weiße Nadeln aus Wasser), bildet k... Anhydrid.

Derivate des o-Quecksilberdiphenetyls: Chlorid, $C_2H_5O.C_6H_4.HgCl$ (F. 1... Nadeln); Bromid (F. 121°, Nädelchen, resp. Prismen); Jodid (F. 111°, Nadeln, ... Prismen); *Acetat* (F. 150,5°, weiße Täfelchen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 244—... 5/2. [Januar.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **H. Lösner**, *Über nitrierte Phenylarsenverbindungen*. V... der Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO(OH)_2$, waren bis jetzt keine Substitutionsprodu... erhalten worden. Zur Gewinnung solcher stellten Vff. zunächst eine größere Me... Phenylarsinsäure durch Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid (Rohr):

$$(C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5AsCl_2$$

und Behandeln des resultierenden Phenylchlorarsins, $C_6H_5AsCl_2$, mit Chlor bei G... von W. dar. Hierbei bildet sich intermediär das Tetrachlorid, $C_6H_5AsCl_4$, welc... durch W. zersetzt wird.

Konz. HNO_3 und selbst rote rauchende Salpetersäure wirken nicht (letztere b... 125° teilweise) auf Phenylchlorarsin ein, dagegen 100%ige Salpetersäure (Fir... VALENTINER & SCHWARZ in Leipzig) oder Salpeterschwefelsäure, wobei *Nitroph... arsinsäure*, $NO_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$ (Z. über 230°, dünne, rhombische Blättchen aus ... sll. in h. W.; l. in k. W., A.; wl. in Bzl., Chlf.; unl. in Ä., PAe.), resultiert.

Salze der Nitrophenylarsinsäure: 1. *Calciumsalz*, $NO_2.C_6H_4.AsO_3Ca + H_2...$ (stark glzd. Blättchen, ll. in kaltem W.), verliert das H_2O nicht beim Erhitzen. ... 2. *Bariumsalz*, krystallinische Krusten. — 3. *Kupfersalz*, $NO_2.C_6H_4.AsO_3Cu + H_2...$ (krystallinischer Nd.), verliert das W. nicht beim Erhitzen. — 4. *Silbersalz*, $NO_2...$ $C_6H_4.AsO(OAg)_2$ (weiß, amorph). Die wss. ammoniakal. Lsg. der Nitrophenylars... säure giebt Ndd. mit $HgCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CuSO_4$, fe... beim Erwärmen mit $BaCl_2$, $CaCl_2$ und $MgSO_4$.

Die Nitrophenylarsinsäure liefert kein reines Anhydrid, wird nicht zur Amido- reduziert, giebt, mit phosphoriger Säure erhitzt (am besten bei 115°, Rohr, Stdn.), fast quantitativ *Dinitroarsenobenzol*, $NO_2.C_6H_4.As : As.C_6H_4NO_2$ (gelbes, weres Pulver, unl. in Chlf., Ä. etc.), welch' letzteres sich mit Chlor, Brom und wefel direkt verbindet. Derivate desselben: 1. Nitrophenylchlorarsin, $NO_2.C_6H_4.$ l_2 (F. 46—47°, weifse Krystalle). — 2. Nitrophenylbromarsin, $NO_2.C_6H_4.AsBr_2$ ine weifse Krystalle). — 3. Nitrophenylarsinige Säure, $NO_2.C_6H_4.As(OH)_2$ (weifse nken, ll. in Alkalien; unl. in W.; l. in A.), bräunt sich beim Erhitzen und ver- t. — 4. Nitrophenylarsendisulfid, $NO_2.C_6H_4.AsS_2$ (F. gegen 80°, weifses Pulver, in A., Bzl.; unl. in W.; ll. in Ammoniak und wss. Alkali).

Durch Einw. von Schwefelwasserstoff wird die wss., warme Lsg. von Nitrophenyl- insäure in Nitrophenylarsensesquisulfid, $(NO_2.C_6H_4.As)_2S_3$ (F. 119°; verpufft bei herer Temperatur, gelber, flockiger Nd., resp. gelbliche Krystalle aus der Bzl.-Lsg. hols 90%ig. A.; unl. in W.; ll. in Bzl., wl. in A.), übergeführt.

H_2S wirkt auf eine ammoniakal. Lsg. der Nitrophenylarsinsäure unter Bildung *Amidophenylarsensulfid*, $NH_2.C_6H_4.AsS$ (F. 188°, erweicht bei 182°, weifses Pulver; in verd. Salzsäure; wl. in konz. HCl; unl. in W. etc.).

Die so glatt verlaufende Nitrierung aromatischer Arsenverbb. soll auch auf ere aromatische Arsinsäuren ausgedehnt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 263 272. 5/2. [Januar.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **H. v. Gimborn**, *Über das Betaïn und Cholin des Triphenyl- phins.* Es ist ein Trimethylphosphorbetaïn u. ein Trimethylphosphorbenzbetaïn, ht aber ein Betaïn mit drei aromatischen Radikalen bekannt, welche Lücke Vff. füllten. Monochloressigsäureäthylester giebt beim Erhitzen (70—75°) mit Triphenyl- phin *salzsaures Triphenylphosphorbetaïnäthylester*, $(C_6H_5)_3PCl(CH_2.CO_2.C_2H_5)$, 90°, krystallinisches Pulver, sll. in A., Chlf., Eg., W.). welcher das *Platindoppel-* s, $[(C_6H_5)_3PCl(CH_2.CO_2.C_2H_5)]_2PtCl_4$ (fleischfarbige Flocken, resp. Blättchen aus l. A.), liefert und beim längeren Erhitzen auf 90—100° (ca. 24 Stdn.) im Luftbad Triphenylmethylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3PCH_3Cl$ (F. 210—212°), übergeht. teres kann unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit nach folgender Gleichung laufen:

$$(C_6H_5)_3PCl(CH_2.CO_2.C_2H_5) + H_2O = (C_6H_5)_3PCl(CH_2.COOH) + C_2H_5OH;$$
$$(C_6H_5)_3PCl(CH_2.CO_2H) = (C_6H_5)_3PCl(CH_3) + CO_2.$$

Der salzsaure Triphenylphosphorbetaïnäthylester liefert: 1. mittels Bromkalium konz. wss. Lsgg. das betreffende *Bromhydrat*, $(C_6H_5)_3PBr(CH_2.COOC_2H_5)$ (F. 147°, ystallinisch); 2. mit Jodkalium in konz. Lsgg. den *jodwasserstoffsauren Ester*, $H_5)_3PJ(CH_2.COOC_2H_5)$ (F. 165—166°, krystallinisch, an der Luft sich gelb färbend); mit konz. Natronlauge oder Sodalsg. *Triphenylphosphorbetaïn*, $(C_6H_5)_3P<^{CH_2.CO}_{O}$ 124—126°, glzd. Tafeln aus Ä.; unl. in W.; sll. in A., Chlf., Eg.), stark basisch, in verd. Mineralsäuren und durch Alkali wieder ausgefällt, giebt mit $PtCl_4$ in l-Lsg. das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3PCl(CH_2.COOH)]_2PtCl_4$ (goldgelbe Nadeln), d wird beim Kochen (längere Zeit) mit Wasser in Triphenylphosphinhydroxyd, $H_5)_3P(OH)_2$, und Essigsäure zersetzt. — Triphenylphosphin u. Äthylenchlorhydrin einigen sich beim längeren Erhitzen nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3P + Cl.CH_2.CH_2.OH = (C_6H_5)_3PCl(CH_2.CH_2.OH)$$

saksaures Triphenylphosphorcholin (Triphenyloxäthylphosphoniumchlorid), $(C_6H_5)_3.$ $l(CH_2.CH_2.OH)$ (F. 129—130°, durchsichtige Tafeln aus ganz konz. Lsg.; sll. in , Ä.; unl. in Ä.). Dieses liefert das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3PCl(CH_2.CH_2OH)]_2PtCl_4$

(F. 222—224°, goldgelbe Nadeln aus verd. A.), ferner mit KBr das betreffende B
hydrat, $(C_6H_5)_3PBr(CH_2.CH_2.OH)$ (F. 114°, gelblichweifse Kryställchen), mit KJ
das *Jodhydrat*, $(C_6H_5)_3PJ(CH_2.CH_2.OH)$ (F. 185—186°, zunächst ölig, dann krystallin
Triphenylphosphin vereinigt sich mit Trimethylenbromid beim Erwärmen
zu dem Bromid $(C_6H_5)_3PBr(CH_2.CH_2.CH_2Br)$ (F. 226—228°, durchsichtige Na
aus W., A.), welches ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3PBr(CH_2.C$
$CH_2Br)]_2PtCl_4$ (flockiger Nd.), liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 272—77.
[Januar.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER

H. v. Pechmann und **L. Vanino**, *Einwirkung von Diazobenzol auf Acet
dicarbonsäure* (vergl. **93**. I. 93). Bei dieser Einwirkung entsteht nicht, wie frü
angenommen worden ist, ein gemischter Azokörper, sondern das *Dihydrazon
Mesoxalaldehyds (Propanon-diphenylhydrazon)*, I. Dies wird bewiesen durch die D
stellung einer Diacetylverb., II., F. 167—168°, ll. in A., Chlf., Aceton, wl. in Ä., P
unl. in Lg. mittels Essigsäureanhydrid und Chlorzink und durch die Spaltung
Diacetylverb. mit Alkalien, wobei Acetanilid gebildet wird.

I. $C_6H_5.NH.N : CH.CO.CH : N.NH.C_6H_5$

II. $C_6H_5N.N : CH.CO.CH : N.N.C_6H_5$
$\dot{C}O.CH_3$ $\dot{C}O.C$

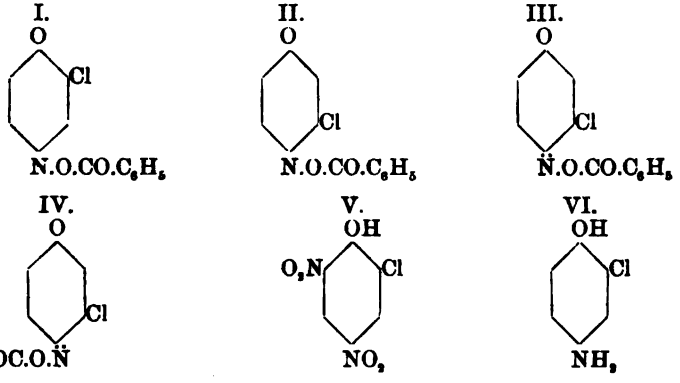
Analog entstehen bei Verwendung der entsprechenden Diazoverbb. *Propanon
p-tolylhydrazon*, F. 192—193°, u. *Propanon-di-p-chlorphenylhydrazon*, F. 191°. D
Einw. von Phenylhydrazin, bezw. Phenylmethylhydrazin auf Propanondiphenyl
azon entstehen *Propantriphenylhydrazon*, früher beschrieben als Disbenzolazoace
phenylhydrazon, bezw. *Propan-1.2-phenyl-3-methylphenylhydrazon*, F. 192—193°. D
Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Trihydrazon nicht, wie früher angenom
in einen Körper $C_{23}H_{20}O_6$ über, es entsteht vielmehr *1-Phenyl-4-benzolazopyr*
F. 123—124°, neben Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH : N.NH.C_6H_5 \\ \dot{C} : N.NH.C_6H_5 \\ \dot{C}H : N.NH.C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5N : N.\dot{C} \begin{matrix} CH : N \\ | \\ \dot{C}H \cdot N.C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5.NH.NH_2.$$

Dafs einer der beiden endständigen Hydrazonreste austritt, wird dadurch
wiesen, dafs bei der Behandlung des oben beschriebenen Propanon-di-p-chlorphe
hydrazons mit Eg. und Phenylhydrazin *1-p-Chlorphenyl-4-benzolazopyrazol*, F. 1
neben *Acetyl-p-chlorphenylhydrazin*, F. 154°, gebildet werden. Das letzterwä
Acetylphenylhydrazin haben Vff. durch konz. HCl verseift und mit dem so
standenen Salz *Propan-2-p-chlorphenylhydrazon*, F. 84°, dargestellt. Dafs die
ständige Hydrazongruppe bei der Pyrazolbildung in die Azogruppe übergeht, er
daraus, dafs das oben beschriebene Trihydrazon, welches sich vom Methylph
hydrazin ableitet, dieser Umwandlung widersteht. Endlich spricht für die
Pyrazolformel die Identität der Verb. mit auf anderen Wegen gewonnenen Pyra
denen die fragliche Formel zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 219—24.
[18/1.] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissenschaften.) FRO

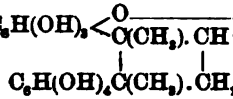
F. Kehrmann, *Über die Isomerie der beiden Benzoyläther und Methyläther
Chlorchinon-m-oxims*. Die in der Überschrift genannten Äther wurden von J.
BRIDGE (**93**. II. 970) erhalten und als ortsisomer im Sinne der Formeln I. und
gedeutet. Vf. hält diese Substanzen für raumisomer im Sinne der Formeln III
IV. Die Gründe für diese Auffassung bestehen darin, dafs beide Benzoate bei
Verseifung identische Oxime bilden; die Oxime geben mit HNO_2 dasselbe Dich
chlorphenol, V., und mit Zinnchlorür u. HCl dasselbe Chloramidophenol, VI. D

nach sind beide Benzoate Derivate des Chlorchinon-m-oxims und lassen sich durch Verseifung und wiederholte Veresterung in einander überführen. Die Annahme einer Isomerie durch andersartige Bindung (Stickstoff- oder Sauerstoffoximester) oder einer Tautomerie scheint durch die gleichmäfsige und leichte Verseifung beider Ester aus-



geschlossen. Die Methyläther müssen strukturidentisch sein, denn sie entstehen durch Einw. von Methoxylamin auf Chlorchinon, liefern durch Reduktion das gleiche Chlorchinon-p-amidophenol und gehen durch Erhitzen über den F. teilweise in einander über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 217—19. [Dez. 1893.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

Pietro Biginelli, *Ein Isomeres des Fraxetins*. Der erste Teil dieser Abhandlung ist nur eine Wiederholung von dem, über das wir früher (**93**. II. 53) nach einer anderen Quelle berichteten. Wir können daher hier direkt an das früher Gesagte anknüpfen. *β-Methyltrioxycumarin*, $C_6H(OH)_3<\overset{O}{\underset{C(CH_3)=CH}{\frown}}>CO$. Man erwärmt β-Methyltrioxymethylcumarin mit einem geringen Überschusse von Jodwasserstoff, wobei Jodmethyl entsteht. Die Verb. schm. bei 244—246° und läfst sich durch Jodmethyl wieder in die ursprüngliche Verb. zurückverwandeln. Wendet man bei der Darstellung des β-Methyltrioxycumarins einen grofsen Überschufs sehr konz. HJ an, so entwickelt sich neben Jodmethyl auch CO_2, u. man erhält eine in glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Tafeln krystallisierende Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$, die bei 253—254° schm., u. deren Formel wahrscheinlich durch das nebenstehende Schema ausgedrückt werden kann. Nach den Bestimmungen von Sansoni gehören die Krystalle dieser Verbindung dem triklinen Systeme an.



Umwandlung des β-Methyltrioxymethylcumarins in die entsprechenden Cumarsäuren. *Methyläther der β-Methyltetraoxymethylzimmtsäuren*, $C_6H(OCH_3)_4.C(CH_3)=CH.CO_2.CH_3$. Man behandelt das β-Methyltrioxymethylcumarin mit Kali in methylalkoholischer Lsg. und mit Jodmethyl. Als Prodd. ergeben sich zwei Äther, von denen der eine bei 77,5—78°, der andere bei 68° schm. Beide haben die Zus. $C_{15}H_{20}O_6$. Der bei 77,5—78° schm. Äther ist der *Methyläther der β-Methyltetraoxymethylzimmtsäure*, der zweite Äther ist der *Methyläther der Trimethoxyl-β-methylcumarsäure*. Aus beiden Äthern wurden dann durch Verseifung die entsprechenden Säuren dargestellt. Die Säure aus dem bei 77,5—78° schm. Äther schm. bei 148—149°, die andere Säure bei 132—133°. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 608—20. 15/1. Mailand.) Sachsse.

Guerbet, *Campholen*. Das *Campholen* wurde zuerst von Delalande durch Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Campholsäure dargestellt. Vf. erhielt auf

diese Weise geringe Ausbeuten und zog es vor, Campholylchlorid mit einer Spur Phosphorsäureanhydrid zu destillieren, wobei nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{17}ClO = HCl + CO + C_9H_{16}$$

eine Zers. erfolgt. Das Campholen sd. bei 134°, D_0. 0,8115, es wirkt nicht auf die Polarisationsebene des Lichtes. Das Campholen absorbiert langsam Sauerstoff und kann auch Brom addieren. Diese Verb. ist allerdings sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Abspaltung von HBr. Erhitzt man Campholen mit konz. HJ-Lsg. auf 280°, so entsteht ein bei 132—134° sd. KW-stoff C_9H_{18}, D_0. 0,783, der alle Eigenschaften der hexahydrierten Benzole besitzt, und der identisch ist mit dem *Hexahydropseudocumol* aus dem Petroleum von Baku. Das Campholen muſs daher als *Tetrahydropseudocumol* angesehen werden. Durch Einw. von Schwefelsäure auf Campholen erhält man ein *Dicampholen*, $(C_9H_{16})_2$, ein ölartiger Körper, der unter 3 cm Quecksilberdruck bei 165—168° und unter gewöhnlichem Druck mit teilweiser Zers. bei 266—267° sd. (C. r. **118**. 286—88. [5/2.*].) SACHSSE.

P. Friedländer und **O. Reinhardt**, *Über Naphtochinonchlorimide.* Die Chlorimide werden durch Einw. von HCl und Chlorkalk auf die entsprechenden Basen dargestellt. 1.4-Amidonaphtol, erhalten durch Reduktion von Orange I oder Nitrosonaphtol, verwandelt sich bei dieser Rk. in *1.4-Naphtochinonchlorimid*, $C_{10}H_6NClO$, F. 109,5°, unl. in W., wl. in Eg. und A., ll. in heiſsem Eg. und heiſsem A., in Lg., Bzl. und Ä. Durch Zinnchlorür wird es in Amidonaphtol, durch Natriumdisulfit in Amidonaphtolsulfosäure (vgl. P. SEIDEL, **92**. I. 535) verwandelt. HCl wirkt auf das Chlorimid nach der Gleichung:

$$3C_{10}H_6NClO + H_2O + 4HCl = 2C_{10}H_5Cl_2O_2 + 2NH_4Cl + C_{10}H_6.OH.NH_2.HCl$$

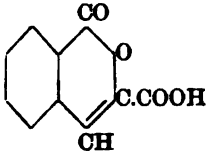
unter Bildung von Salmiak, Amidonaphtol und *2.3-Dichlor-1.4-naphtochinon*, F. 189°. Hydroxylamin verwandelt das Chlorimid in 1.4-Nitrosonaphtol. 1-Amido-2-naphtol, dargestellt durch Reduktion von Orange II, giebt, analog behandelt, *β-Naphtochinon-α-chlorimid*, F. 86—87°, unl. in W., wl. in PAe., A. u. Eg., ll. in Ä. u. Bzl. Dieses Chlorimid wird durch Natriumdisulfit in *1-Amido-2-naphtol-4-monosulfosäure* umgewandelt; die *α*-Stellung der Sulfogruppe folgt aus deren leichten Elimination durch Natriumamalgam, die Stellung 4 aus der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation. 2-Amido-1-naphtol giebt analog *β-Naphtochinon-β-chlorimid*, welches sich bei 98° zers., ohne zu schm., und durch Natriumdisulfit in 2-Amido-1-naphtol-4-sulfosäure übergeführt wird. — Ammoniak und Phenylhydrazin zers. diese Chlorimide; einheitliche Verbb. konnten bei diesen Zerss. nicht isoliert werden. Tertiäre aromatische Basen wirken wenig ein. Mit Anilin bildet *β*-Naphtochinon-*α*-chlorimid ein Monoanilid, F. 265°, $C_{10}H_5O.OH.N.C_6H_5$, mit p-Bromanilin ein analoges Brommonoanilid, F. 252°. Mit Eg. und Anilin gekocht, verwandelt sich das Monoanilid in Dianilid. *α*-Naphtochinon-*α*-chlorimid u. *β*-Naphtochinon-*β*-chlorimid bilden mit Anilin direkt Naphtochinondianilid, F. 180—181°. — 1.2-Naphtylendiamin wird durch Chlorkalk in *β-Naphtochinondichlordiimid*, F. 105°, übergeführt, welches durch Zinnchlorür glatt in 1.2-Naphtylendiamin verwandelt wird. Die Chlorimide des o-Chinons sind in der Naphtalinreihe viel unbeständiger, als die des p-Chinons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 238—44. 5/2. [24/1.] Karlsruhe. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

Eugen Bamberger und **William Frew**, *Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins.* (4. Mitteilung über *β*-Naphtochinon.) (Vergl. Inaug. Dissert. von WILLIAM FREW, München 1893.) Isocumarincarbonsäure, I., geht bei Berührung mit Ammoniak über ein hypothetisches Zwischenprod., II., in Isocarbostyrilcarbonsäure, III., über.

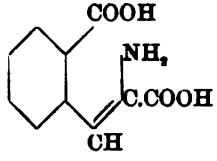
Um die Rk. bei dem Zwischenprodukt festzuhalten, versuchten Vff., statt des Ammoniaks sekundäre Basen zu verwenden; die gewünschte Rk. trat indessen nicht

ein. Primäre Basen dagegen reagieren analog dem Ammoniak unter Bildung substituierter Isocarbostyrilcarbonsäuren. So entsteht mit Anilin *2-Phenylisocarbostyrilcarbonsäure*, F. 265°, ll. in A., wl. in Bzl., Ä. und W., durch Erhitzen der Säure über den F. oder durch Erhitzen des Silbersalzes auf 150° entsteht *2-Phenylisocarbostyril*, F. 117,5°, sll. in A., wl. in Bzl., Ä. und W. Durch Zinkstaubdestillation, entsteht aus der Säure Isochinolin. Mit Äthylamin entsteht analog bei 110° *2-Äthylisocumarincarbonsäure*, F. 202°, deren Silbersalz wl. in sd. W. ist. Beim Erhitzen

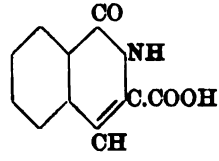
I.



II.

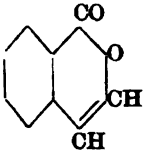


III.

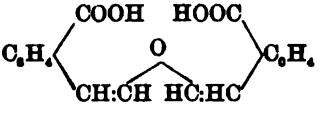


über den F. entsteht *2-Äthylisocarbostyril*, K_{721}. 310—311°, K_{190}. 240°, welches mit $HgCl_2$ in salzsaurer Lsg. ein Salz, F. 136°, giebt. Analog entsteht *2-Methylisocarbostyrilcarbonsäure*, F. 238°, u. *2-Methylisocarbostyril*, K_{720}. 314—315°, F. 40° (FERNAU giebt 54° an, die Differenz beruht auf der Art des Erhitzens). In Bromchloroformlsg. verwandelt sich das Methylisocarbostyril in ein zersetzliches Dibromid, F. 120°, welches beim Kochen mit W. in Monobrommethylisocarbostyril, F. 132°, übergeht. — Beim Erhitzen der Isocumarincarbonsäure oder der Oxydihydroisocumarincarbonsäure entsteht in geringen Mengen, in reichlicher Menge durch trockene Dest. des isocumarinsauren Silbers, *Isocumarin*, IV., K_{719}. 285—286°, F. 47°, sll. in A., Ä., CS_2, Bzl., ohne Geruch, von bitterem Geschmack. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Dest. Phtalsäure. Das Isocumarin bildet mit Brom ein Dibromid, F. 136°, und mit Ammoniak Isocarbostyril, F. 209°. Mit Alkalien verwandelt sich das Isocarbostyril schnell unter Ringöffnung, es entsteht indessen keine der erwarteten Substanzen (Orthooxyvinylbenzoësäure oder Phenylessigaldehyd-o-carbonsäure), sondern *Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure*, V., F. 183—184°, sll. in A., wl. in Bzl., swl. in W., ihr Silbersalz ist wl. und schwärzt sich beim Kochen mit W., ihr Kupfersalz ist l. in h. W. mit grüngelber Farbe, ihr Bleisalz bildet weiße Flocken. Durch Erhitzen mit HCl

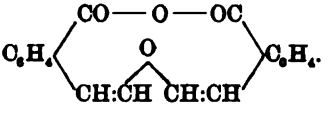
IV.



V.



VI.



verliert die Säure wider Erwarten ein zweites Mol. W. und bildet *Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäureanhydrid*, VI., F. 234—235°, wl. in A., Chlf., Bzl. und Eg. Alkoholisches Ammoniak löst die Anhydridbindung nicht, verwandelt das Anhydrid vielmehr in das entsprechende Imid, F. 285°. Bei der Oxydation liefert die Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure Phtalsäure, durch schmelzendes Kali wird sie in Ameisensäure und eine *Säure* $C_{14}H_{10}(COOH)_2$, F. 189°, verwandelt, deren Silbersalz bei der Dest. kein Stilben, vielmehr einen anderen Körper, F. 126°, liefert, u. deren Diäthylester als dickflüssiges Öl gewonnen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 198—212. 5/2. [15/1.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Physiologische Chemie.

O. Loew, *Die alkalische Reaktion bei der Assimilationsthätigkeit von Wasserpflanzen.* Verschiedene Wasserpflanzen bewirken eine Rötung der mit Phenolphtaleïn versetzten Kulturflüssigkeit. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm HASSACK eine Zers. des in der Kulturflüssigkeit enthaltenen Calciumdicarbonats und Abscheidung von normalem Carbonat an, die auf eine Alkaliabscheidung seitens der Pflanze zurückzuführen sei. Vf. hat nun verschiedene Erscheinungen beobachtet, die gegen diese Erklärung sprechen. So beobachtete er, daſs Elodeazweige nicht nur in Lsgg. von Calciumdicarbonat, sondern auch in Lsgg. von Ca-Nitrat sehr bald eine Rötung des Phenolphtaleïns bewirken. Nach der Annahme von HASSACK hätten hier bedeutende Mengen von K-Carbonat ausgeschieden werden müssen, denn es wären doch erst die in der Lsg. enthaltenen 0,1% Ca-Nitrat zers. worden, ehe der verbleibende Überschuſs von Alkalicarbonat die Rötung erzeugen konnte. Da ferner in der Kulturflüssigkeit niemals Ammoniak nachgewiesen werden konnte, so war auch kein Ammoniumcarbonat ausgeschieden. Daſs nun aber doch Ca bei der Rötung des Phenolphtaleïns beteiligt ist, dafür spricht der Umstand, daſs eine Lsg. von Phenolphtaleïn in dest. W., in der belichtete Zweige eine allmähliche Rotfärbung hervorriefen, schon nach acht Stunden nachweisbare Mengen von Ca aufgenommen hatte. Vf. konnte ferner in der Lsg. eine organische Substanz nachweisen und kommt zu dem Schluſs, daſs entweder eine eigentümliche organische Kalkverbindung die Ursache der Rötung des Phenolphtaleïns sei, oder daſs das aus dem doppelt kohlensauren Kalk gebildete einfach kohlensaure Calcium in einem kolloidalen Zustande durch die abgeschiedene organische Substanz in Lsg. erhalten wurde, und daſs diesem die Fähigkeit, das Phenolphtaleïn zu röten, zukommt. Eine derartige Rötung beobachtete Vf. z. B., wenn er eine Lsg. von Ca-Dicarbonat mit etwas Gummi arabicum oder Dextrin und einer Spur Phenolphtaleïn versetzte und unter Erwärmung in einer groſsen lufthaltigen Flasche so lange schüttelte, bis die locker gebundene CO_2 abgetrennt war. Die Rötung konnte schon durch eine kleine Menge CO_2 oder oxalsauren Ammoniaks sofort zum Verschwinden gebracht werden. (Flora 1893. **77**. 419; ChZRep. **18**. 18.)
SACHSSE.

C. Paderi, *Das vermeintliche glykogene und glykolytische Vermögen des Blutes, der Nieren, der Milz und des Pankreas.* Nach den Beobachtungen des Vfs. ist weder das Blut, noch die darauf untersuchten Organe fähig, Pepton in Zucker zu verwandeln. Auch fehlt dem Blute und den Organen ein glykolytisches Vermögen, wenigstens soweit dasselbe von Fermenten abhängig ist, die auch nach dem Tode des Organs aktiv bleiben. (Riforma medica Nr. 292. Dezember 1893. Sep. v. Vf. 1—9.)
SACHSSE.

Gabriel Corin, *Die Ursache des Flüssigbleibens des Blutes bei der Erstickung und anderen Todesursachen.* Bei plötzlichen Todesfällen findet man in der Leiche entweder flüssiges Blut oder weiche, rote Blutgerinnsel, die in einer blutigen Fl. schwimmen. Auch bei langandauerndem Todeskampfe ist neben den festen Gerinnseln immer flüssiges Blut vorhanden. Dieses Blut gerinnt, wenn es der Leiche entnommen wird, nur sehr ausnahmsweise und wahrscheinlich im allgemeinen nur bei ganz frischen Leichen. Dabei ist das Fibrinogen zweifellos vorhanden, es gelingt, das Blut bei 57° und unter Umständen auch bei Zimmertemperatur zur Gerinnung zu bringen. Auch in dem vom Fibrinogen befreiten Blut kann man bei 65° eine weitere Gerinnung des Paraglobulins der fibrinoplastischen Substanz entstehen sehen. Auch die dritte, für die Gerinnung wichtige Substanz, das Fibrinferment, dürfte im Blute nicht fehlen, mindestens nicht in der ersten Zeit nach dem Tode. Dies spricht dafür,

daſs die Thätigkeit des Fermentes durch einen Umstand nur unterdrückt wird. Bei erdrosselten Tieren fand Vf., daſs sogleich oder kürzere Zeit nach dem Tode entnommenes Blut gerinnt, während bei späterer Obduktion das Leichenblut flüssig war. Dieses verschiedene Verhalten erklärt Vf. anknüpfend an die AL. SCHMIDT'sche Theorie der Blutgerinnung. Im lebenden Blute sind nach SCHMIDT immer geringe Mengen Ferment enthalten, werden aber beständig ausgeschieden. Nach dem Tode wird kein neues Ferment gebildet, aber auch die Ausscheidung hört auf. Ist während des Lebens viel Ferment vorhanden, wie es beim protrahierten Sterben der Fall zu sein scheint, so tritt nach dem Tode ausgedehnte Gerinnung ein, sehr geringe aber bei dem gesunden Blute plötzlich Verstorbener. So scheint die Ausdehnung der Gerinnung von der vor dem Tode vorhandenen Fermentmenge abhängig.

Damit aber ist das Flüssigbleiben des aus den Gefäſsen gelassenen Blutes noch nicht erklärt, da in diesem Blute, wenn auch nicht das Ferment, so doch die Vorstufen desselben vorhanden sind. Es gelang nun Vf. die allerdings nicht reine Abspaltung einer dem gerinnungshemmenden Cystoglobin SCHMIDT's analogen Substanz aus dem flüssigen Leichenblute. Diese Substanz vermochte die Gerinnung aus der Ader eines lebenden Tieres gelassenen Blutes erheblich zu verringern. Vf. sieht es als unwahrscheinlich an, daſs diese gerinnungshemmende Substanz ihre Quelle im Blute hat, vielmehr möchte die Gerinnungsunfähigkeit den Gefäſswänden ihren Ursprung verdanken. (Dtsch. Med. Ztg.; Dtsch. Chem.-Ztg. **9**. 44. 6/2.) SACHSSE.

W. Marcet, *Respiratorischer Gaswechsel beim Menschen während der Muskelarbeit.* Die während der Muskelarbeit bedeutend gesteigerte CO_2-Ausatmung setzt sich bekanntlich einige Zeit nachher noch fort, so daſs in den ersten 6—7 Minuten Ruhe, die der Arbeit folgen, die CO_2-Ausscheidung noch beträchtlich höher ist, als der normale Ruhewert verlangt. Vf. zeigt nun, daſs dieser Überschuſs von CO_2 der in der Ruhe nach der Muskelarbeit ausgeatmet wird, aus der CO_2 besteht, die während der Arbeit in dem Blute angehäuft wird. (Arch. sc. phys. Genève **31**. 21—37. Januar.) SACHSSE.

Alberto Rovighi, *Einfluſs einiger Antipyretika und Antiseptika auf die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn.* Während im normalen Harn das Verhältnis der Schwefelsäure zu Ätherschwefelsäuren $A : B = 10 : 1$ ist, findet Vf. bei drei Irren ein Verhältnis von 4,7 : 1, von 4 : 1 und 6 : 1 und ist geneigt, an eine Giftwirkung der im Blutkreislauf aufgehäuften Ätherschwefelsäuren zu glauben. Während bei Kindern von 4—5 Jahren Verhältnisse von $A : B$ wie 15,2 : 1 und wie 14,2 : 1 beobachtet wurden, findet Vf. bei ganz alten Personen (70—90 Jahre) eine beträchtliche Vermehrung der Ätherschwefelsäuren bis zu einem Verhältnis von 1 : 1. — *Antipyrin*, *Phenacetin*, *Phenokollhydrochlorat* vermehren in Dosen von $1^1/_2$—2 g pro die die Ätherschwefelsäuren im Harne beträchtlich. *Antipyrin* scheint das wenigst schädliche Mittel zu sein, weil es eine geringere u. schneller vorübergehende Ätherschwefelsäureausscheidung hervorruft. Wenn die Darreichung der Antipyretika aufgehört hat, so ist nach 3—4 Tagen besonders nach dem Gebrauch von *Antifebrin* u. *Phenokoll* eine deutliche Verminderung der Ätherschwefelsäuren wahrzunehmen. Vf. glaubt, diese Thatsache auf eine stattgehabte Darmdesinfektion zurückführen zu müssen. *Salicylsäure* und *Natriumsalicylat* vermehren die Ätherschwefelsäuren nur wenig und bringen — nach 3—4 Tagen — auch nur eine geringe Verminderung derselben hervor. *Chinindisulfat* vermindert in Dosen von 1,5—2 g pro die schnell und deutlich die Ätherschwefelsäuren des Harnes. Das *Urobilin* wird bei Gesunden durch Antipyrin und Acetanilid vermehrt, bei Fiebernden vermindert. Von den Darmdesinfizienzien bringen *Salol* und *Naphtol* die gröſste Vermehrung der Ätherschwefelsäuren hervor. Naphtol wird schlecht vertragen. *Wismutsalicylat* und *Naphtolbenzoat* vermehren die Ätherschwefelsäuren wenig und werden auch besser

ertragen. Zwei bis drei Tage nach Gebrauch dieser Darmdesinfizienzien wird eine geringe Verminderung der Ätherschwefelsäuren bemerkt, die aber nicht erheblicher zu sein scheint, als diejenige, welche nach dem Gebrauch von Antifebrin, Phenokoll und Chininsalzen eintritt. (Sep.-Abdr. aus Archivio Italiano di Clinica Medica 1893. 4. 1—24. Siena.) FROMM.

Gordon, Sharp, *Papainverdauung: Völlige Abwesenheit von Pepton. Über Papain* Früher hatte Vf. bereits darauf hingewiesen, daſs bei Papainverdauung ohne Ggw. von Pepsin oder Pankreatin kein Pepton gebildet wird aus Eiweiſskörpern. Andere, wie A. WÜRTZ, POEHL, CLAYTON, J. R. GREEN, wollen dagegen neben Albumosen auch Pepton unter den Prodd. der Papainverdauung nachgewiesen haben, während MARTIN, wie Vf., die Abwesenheit von Pepton konstatierte. FR. DAVIS endlich fand, daſs bei Ggw. von mehr als 0,05% Säure ebenso wie bei Ggw. von weniger als 0,05% Säure eine Umwandlung von Eiweiſs in Pepton durch Papainverdauung nicht eintritt. Zum Nachweis des Peptons bediente sich DAVIS der Biuretrk., die indes auch mit Albumosen die gleiche Rk. wie mit Pepton zeigt, also unsichere Schlüsse veranlassen kann. Vf. verfuhr folgendermaſsen: Zu einem Brei zerriebenes gekochtes Eialbumin wurde mit $^1/_{10}$ seines Gew. Papain (von FINKLER) versetzt u. mit dem 100fachen Gew. W. verd. Die Mischung wurde 18 Stdn. lang bei Körperwärme in verschlossenen Flaschen, um Bakterien abzuhalten, unter öfterem Schütteln hingestellt. Nach Ablauf dieser Zeit fand sich ein beträchtlicher Nd. von unverändertem Albumin u. unl. Albumose, Dysalbumose. Die Mischung wurde durchgeschüttelt u. ein Teil derselben in einen Dialysator gebracht. Nach 1-stdg. Dialysieren gab die abgelaufene Fl. mit konz. Phosphorwolframsäure keinen Nd. u. auch keine Biuretrk. Pepton, der einzige durch tierische Membran leicht diffundierende Eiweiſskörper, war also abwesend. Nach 8—20-stdg. Dialyse diffundierte Deuteroalbumose und gab die vorerwähnten Rkk. Bei Pepsinverdauung von Eiweiſs trat die Pepton-(Biuret-)Rk. in weniger als 18-stünd. Dialyse ein. — Die durch Papain verd. Fl. wurde hierauf filtriert und zeigte schwach saure Rk. wie FINKLER's Papain. Beim Sd. fiel kein unverändertes Eiweiſs aus, auf Zusatz von Alkali kein Acidalbumin (Syntonin), ebensowenig unverändertes Globulin beim Sättigen eines Teils der Lsg. mit $MgSO_4$. Die Biuretreaktion zeigte dagegen Albumosen an. Auf Sättigung mit NaCl hin fiel Deuteroalbumose aus, nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Sättigen mit NaCl schied sich ein deutlicher Nd. von Proto- und Heteroalbumose aus, der auf Zusatz von W. sich wieder löste. Wurde diese Lsg. dialysiert (24 Stunden lang), so wurde Heteroalbumose wieder gefällt, während Protoalbumose in Lsg. blieb. — Das Filtrat von Proto- u. Heteroalbumose läſst nach dem Verd. mit dem gleichen Vol. W. und Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ alle Deuteroalbumose ausfallen.

Zur Erhärtung des negativen Peptonbefundes wurde die ursprünglich verd. Fl. mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, wodurch alle Eiweiſskörper auſser Pepton (vornehmlich Deuteroalbumose) niedergeschlagen werden, das Filtrat eingedampft, das überschüss. Salz entfernt, $Ba(OH)_2$ zugesetzt und Ba durch verd. H_2SO_4 entfernt. Das Filtrat vom $BaSO_4$ gab keine Peptonreaktion. — Durch Papainverdauung liefert Eialbumin also: 1. Globulose, 2. Protoalbumose und 3. Heteroalbumose in Spuren, 4. sehr viel Deuteroalbumose und 5. Dysalbumose und unverdaute Stoffe, aber kein Pepton.

FINKLER's Papain enthält eine geringe Menge freier Säure, die aber nicht störend wirkt. Keine Probe war völlig l. in W. oder schwach alkal. Fll. Der unl. Teil besteht hauptsächlich aus Dysalbumose; es enthält aber auch noch andere, löl. Albumosen, besonders Deuteroalbumose, und zwar in wechselnden Mengen bei verschiedenen Präparaten. Carica Papaya soll Carpain, $C_{14}H_{27}NO_2$, enthalten, das in FINKLER's Papain nicht vorkommt. (Pharm. J. Transact. **53**. 633—35. Edinburgh.) HEFELMANN.

Alexander Samojloff, *Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens des Eisens im tierischen Organismus.* Zu den Verss. benutzte Vf. das HORNEMANN'sche Zuckereisen mit 10% Fe_2O_6, welches zur intravenösen und subkutanen Injektion diente, ferner dasselbe Präparat, das Ferrum oxychloratum (mit 3,5% Fe) und das Hämogallol (0,287% Fe) von KOBERT (92. II. 585) für die innerliche Darreichung. Zuerst stellte Vf. fest, dafs die ausgeschnittene Leber noch nach dem Tode die Eigenschaft besitzt, Eisen aufzunehmen und festzuhalten. 15 Min. nach der intravenösen Injektion läfst sich schon in der Leber Eisen nachweisen, und zwar wird es in den Gefäfswänden abgelagert, was aus der diffusen Färbung hervorgeht. Das von JACOBY nach dem Vorgange von HANS MEYER benutzte Natriumeisentartrat ist ein zur Injektion ins Blut viel weniger passendes Präparat, als das Zuckereisen, indem ersteres rasch von der Niere aus in den Harn selbst bei kleinen Dosen übertritt, dagegen erscheint von letzterem bei vorsichtiger Einspritzung gar nichts im Harn. Für Praktiker, welche durchaus Eisen subkutan einspritzen wollen, würde das HORNEMANN'sche Saccharat vor dem Natriumferrotartrat vorzuziehen sein, indem es viel weniger die Gefahr einer Nephritis heraufbeschwört. Durch Verss. am Frosch konnte nachgewiesen werden, dafs dem ganzen Verdauungsapparat die Funktion der Eisenausscheidung zukommt, und zwar selbst dem Ösophagus und den Mundwandungen.

Aus den Versuchen der intravenösen, resp. subkutanen Eiseninjektion kann man schliefsen, dafs das ins Blut gelangte Eisen vor allem in der Leber und Milz aufgehalten wird. Zuerst sind es die Leberzellen selbst, die das Eisen aufnehmen; später treten in den Leberkapillaren Leukocyten auf, die das Eisen in sich aufsaugen, so dafs die Leberzellen in den späteren Stadien kein durch Kaliumferrocyanid nachweisbares Eisen mehr besitzen. In der Milz der Katze ist das Eisen ebenfalls an die weifsen Blutkörperchen gebunden. Vf. betont dann die Möglichkeiten, auf welchen Wegen die weitere Ausscheidung der Leukocyten, die mit dem Eisen behaftet sind, geschieht.

Was die Resorption des per os einverleibten Eisens betrifft, so können vom praktischen Standpunkte aus die beiden untersuchten offizinellen Präparate, das Ferrum oxychloratum saccharatum, als unresorbierbar betrachtet werden, weil sie selbst bei Darreichung übermäfsig grofser Dosen nur in verschwindend kleinen Quantitäten aufgenommen werden. Die Unresorbierbarkeit etwas kleinerer Dosen derartiger Präparate hat schon KUMBERG nachgewiesen (92. I. 38). Dagegen wurde das Hämogallol in beträchtlicher Menge resorbiert. In der Leber finden sich abgelagert vom Ferrum oxyd. sacch. 0,034%, vom Ferr. oxychlor. 0,087%, vom Hämogallol 1,31, bezw. 2,21%. Die abgelagerten Eisenmengen verhalten sich also wie 34 : 87 : 201. Resorbiert wurden (Summe des in der Leber abgelagerten u. im Harn ausgeschiedenen Eisens) vom Ferr. oxyd. sacch. 0,034%, vom Ferr. oxychlor. 0,087%, vom Hämogallol 23,41, bezw. 23,81%; das Verhältnis der Resorption stellt sich wie 34 : 87 : 2351. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat **9**. 1—26.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Rudolf Topp, *Über den Einfluſs heifser Bäder auf den menschlichen Organismus.* Infolge Erhöhung der Körpertemperatur ergiebt sich eine mehr oder weniger grofse Steigerung der Produktion von Harnstoff sowohl, als auch des Gesamtstickstoffes im Urin. Die Vermehrung ist der Ausdruck der gesteigerten Metamorphose der N-haltigen Bestandteile des Körpers. Auf die Steigerung folgt eine geringe kompensierende N-Verminderung im Harn. Dieses Endergebnis, welches SCHLEICH aus seinen Verss. folgert, ist insofern auffallend, als die Schwankungen der täglich ausgeschiedenen Harnstoffmengen recht bedeutend u. die durch die Temperatursteigerung gefundenen

Resultate überraschend hoch sind. KOCH fand an keinem Badetage die Harnstoffmenge gesteigert, eher sogar etwas vermindert.

Vf. hat wegen dieses Auseinandergehens der Ansichten an sich selbst Versuche über die physiologische Wirkung hochheifser Bäder angestellt. Der im Urin ausgeschiedene Stickstoff wurde, nachdem durch Zufuhr konstant zusammengesetzter Nahrung Stickstoffgleichgewicht eingetreten war, nach der KJELDAHL'schen Methode bestimmt. Es zeigte sich überall infolge der Einw. der heifsen Bäder eine Steigerung der N-Ausscheidung im Harn. Der Tag der künstlichen Temperatursteigerung selbst zeigt die höchsten N-Zahlen; auch der folgende zeigt eine wenn auch nur geringe Zunahme, am dritten Tage sinkt dann die N-Ausscheidung stets unter den Mittelwert. Über das Verhalten der Harnmengen ergab sich nichts Gesetzmäfsiges. Die Verss. bestätigen im allgemeinen die Verss. SCHLEICH's und NAUNYN's gegenüber denen von KOCH und BALTZ. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs durch die künstliche Erhöhung der Körpertemperatur neben der von allen Autoren angegebenen vermehrten Umsetzung der Kohlehydrate und Fette eine Steigerung des Eiweifszerfalles im Organismus stattfindet. (Therap. Monatsh. **8**. 1—6. 55—59. Med. Poliklinik von Prof. MERING. Halle.) PROSKAUER.

Richard Friedländer, *Über Nebenwirkungen und Intoxikationen bei der Anwendung neuerer Arzneimittel* (vgl. S. 216). Das *Urethan* wurde auf seine hypnotischen Eigenschaften von SCHMIEDEBERG zuerst an Tieren, von JOLLY an Menschen geprüft und als sehr brauchbares Schlafmittel in die Praxis eingeführt. Zu den Nachteilen, welche man dem Urethan vorwirft, gehört die Unsicherheit seiner Wirkung; dagegen sind die Nebenwirkungen ziemlich selten und geringfügig. Intoxikationen sind überhaupt noch nicht beobachtet worden, so dafs der Vorschlag, das Urethan häufig in der Kinderpraxis zu benutzen, wohl zu beherzigen ist. Auf die Urinsekretion wirkte das Urethan ebenfalls anreizend; nach STICKER vermehrte sich die Urinmenge in den folgenden Stunden um das Doppelte, mit entsprechender Abnahme von D. um die Hälfte. Albuminurie trat nur in einem Falle vorübergehend auf (UMPFENBACH, Therap. Monatsh. 1889. 255). (Therap. Monatsh. **8**. 41—42.) PROSK.

Joseph Pawiński, *Über die harntreibende Wirkung des Diuretins (Theobrominum natriosalicylicum — Diuretinum).* Das Diuretin besitzt, wie das Theobromin, keinen spezifischen, die Herzinnervation regulierenden Einfluſs, wie solcher dem Digitalin zukommt; beide können also in dieser Beziehung nicht mit dem letzteren konkurrieren. Während der Diuretindarreichung steigt der Blutdruck in den Gefäfsen. Im allgemeinen schliefst Vf. aus seinen Verss., dafs das Theobromin nicht blofs in chemischer Beziehung, sondern auch mit Rücksicht auf dessen Wirkung auf den Organismus dem Coffeïn nahe steht. Seine das Zirkulations- u. Nervensystem erregenden Eigenschaften sind nicht so auffallend, wie beim letzteren, dagegen übertrifft es das Coffeïn in bezug auf die diuretischen Wirkungen — u. dann nicht immer. Daher soll man bei der Auswahl des einen oder anderen Mittels dem Prinzip nachkommen, dafs es in Fällen mit adynamischem Charakter zweckmäfsiger ist, das Coffeïn anzuwenden, dagegen dort, wo Erethismus prävaliert, es viel besser wäre, zum Theobromin zu greifen. (Z. klin. Med. **24**. 315—52. Warschau.) PROSKAUER.

Erich Harnack und **Hermann Meyer**, *Das Amylenhydrat.* Eine pharmakologische Studie. Das Amylenhydrat lähmt successive, gleich dem A., sämtliche Teile des zentralen Nervensystems nach vorhergehender Erregung einzelner Teile. Bei Pflanzenfressern tritt ruhiger Schlaf ein, bei Hunden u. Katzen stehen die Excitations- und überhaupt schwerere Intoxikationserscheinungen im Vordergrunde. Letale Dosen sind pro Kilogramm Katze ca. 1,0 g, Kaninchen 1,5 g, Hund 2,0 g und darüber, je nach der Gröfse des Tieres. Die Temperatur wird bei kleineren Warmblütern durch mittlere Dosen um 4—5° C. herabgesetzt, durch grofse Dosen sogar um 10—12°.

Selbst bei Hunden kommen Abnahmen um 6° vor; die stärksten Sinkungen der Körperwärme werden bei der Kombination von Amylenhydrat mit gewissen krampferregenden Mitteln (Santonin etc.) beobachtet. Die enorme Abkühlung steigert die Todesgefahr, künstliche Erwärmung des Tieres verringert sie. — Die Respiration erfährt zunächst eine Verstärkung der Atemzüge an Zahl und Tiefe, dann eine allmähliche Schwächung bis zur Lähmung des Respirationszentrums. Die Pulskurve beim Menschen kann bereits nach einer Gabe von 4,0 g Amylenhydrat gewisse typische Veränderungen zeigen (Abnahme der systolischen Elevation u. Verschwinden der Dicrotie). Der Blutdruck sinkt beim Warmblüter langsam und gleichmäßig bis zum Tode. — Das Amylenhydrat wirkt ferner in eigentümlicher Weise auf den quergestreiften Muskel ein; die Leistung des Froschherzens wird zeitweilig enorm erhöht, es tritt darauf ein plötzlicher Abfall, danach Unregelmäßigkeit u. schließlich Herzmuskellähmung ein. Die Leistung des Froschmuskels wird durch Amylenhydrat ebenfalls im Anfange erheblich gesteigert, worauf dann Lähmung der Muskelsubstanz erfolgt.

Das Amylenhydrat vermag die krampferregende Wirkung verschiedener Gifte (Santonin, Pikrotoxin, Strychnin) erheblich abzuschwächen und zu verzögern; es wäre lohnend, die temperaturerniedrigende Wirkung der Kombination Amylenhydrat-Santonin am Krankenbett zu erproben. Dies erscheint um so aussichtsvoller, als das Amylenhydrat, wofern es in den Magen eingeführt wird, auch die Harnstoffausscheidung verringert, also die Umwandlung stickstoffhaltigen Materials im Organismus augenscheinlich vermindert. Infolge subkutaner Beibringung des Mittels, die sich in praxi aufs strengste verbietet, tritt dagegen Steigerung der Harnstoffausscheidung ein, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der sehr heftigen lokalen Wirkung des Mittels auf das Gewebe, die zur Abszeßbildung und Gewebsnekrose führt. (Z. klin. Med. **24**. 374—413. Pharmak. Inst. Halle.) PROSKAUER.

G. Karpow, *Die desinfizierende Wirkung der Monochlorphenole und ihrer Salicylsäureester, sowie die Umwandlungen derselben im Organismus.* Durch *Dianin* ist gezeigt worden, daß das Gemenge von Phenol mit Chlorkalk sehr starke antiseptische Eigenschaften besitzt; später erfuhr man, daß die bakterienfeindliche Wirkung dieses Gemisches den dabei gebildeten Chlorderivaten des Phenols zukomme. Nachdem nun die Monochlorphenole technisch für antiseptische Zwecke dargestellt werden, hat Vf. es unternommen, deren Desinfektionswert zu ermitteln. Besonders in Betracht kommen das o-Chlorphenol (F. 7°, K. 175—176°) und das m-Chlorphenol (F. 28,5°, K. 214°). Wie das Phenol, so koagulieren auch diese Derivate Eiweiß, aber nicht so vollständig, wie jenes. Blutserum, Eiweiß und Milch liefern auf Zusatz der Chlorphenole nur eine Trübung und wenig Flocken, die sich — bei alkal. Rk. der Fl. — wieder im Überschuß der Chlorphenole lösen. Bei Ggw. von Säuren geben letztere reichliche Ndd. Bereits 0,03 g der beiden Verbb. vermochten die Fleischfäulnis 12 Tage, 0,1 g 25 Tage aufzuhalten, und bei 0,15 g trat Fäulnis überhaupt nicht mehr ein. Zu den Desinfektionsversuchen verwandte Vf. Milzbrandsporen, welche von einer 5%igen Carbolsäure noch nicht in 20 Tagen abgetötet wurden. Die Chlorderivate des Phenols wirkten stärker, und zwar war die p-Verb. den m- u. o-Verbb. überlegen. Eine 2%ige Lsg. des p-Chlorphenols vernichtete die Milzbrandsporen bereits nach 2 Stunden, während die Vernichtung beim o-Chlorphenol erst am vierten Tage, beim m-Chlorphenol nach 10 Stunden eintrat.

Die dosis letalis bei subkutaner Injektion (am Kaninchen ausgeführt) beträgt für das Chlorphenol 1,08 g pro Kilogramm Körpergewicht, für das p-Chlorphenol 0,95 g. Bei beiden Verbb. trat der Tod unter den gleichen Erscheinungen ein. Das o- und p-Chlorphenol (Versa. beim Hunde) wird zum größten Teil durch den Harn als Sulfosäure ausgeschieden, vielleicht auch vereinigt mit Glykuronsäure. Da der Harn an

der Luft schwarz wird, ist es auch wahrscheinlich, daſs ein Teil des Chlorphenols — analog dem Phenol — im Organismus zu einem Hydrochinon, bezw. Brenzkatechin umgewandelt wird. Um im Harne die resorbierten Chlorphenole nachzuweisen, verwendet man die Anteile, welche mit Eisenchlorid die bekannte Rk. liefern. Sie werden mit HCl angesäuert und destilliert. Behandelt man das Destillat mit Brom, so erhält man einen Nd., welcher das Chlordibromphenol vorstellt. Dieser Nd. kann behufs quantitativer Bestimmung der resorbierten Phenolderivate gewogen werden.

Die Salicylsäureester der Chlorphenole — die *Chlorsalole* — besitzen stärkere antiseptische Eigenschaften als das Salol selbst; ihre Wirkung beruht auf dem leichten Zerfall in ihre Komponenten. Das Salol des o-Chlorphenols schm. bei 53°, der p-Verb. bei 71°. Die Zers. in Salicylsäure und Chlorphenole geht auch im Organismus von statten, und man kann sowohl im Harn die Resorption der letzteren nach der beschriebenen Methode, als auch die Ggw. der Salicylsäure nachweisen. Veruche, die Vf. an sich und an Hunden angestellt hat, zeigten, daſs per os genommen bei Dosen von 3 g pro Tag Vergiftungserscheinungen nicht auftraten. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. II. 305—25. Lab. Inst. imp. de med. exp.) PROSKAUER.

Pasqualis und **Opocher**, *Salpetrige Säure als Choleragift.* Nach EMMERICH u. TSUBOI (**93**. II. 332 und 765) ist die Cholera asiatica eine durch die Cholerabacillen verursachte Nitritvergiftung. Vff. zeigen, daſs die Nitritvergiftung nur dann das charakteristische Vergiftungsbild der Cholera ergiebt, wenn sie so erfolgt, daſs freie salpetrige Säure entstehen kann. Dann erklärt sich aber auch nicht das Auftreten cholerischer Erkrankungssymptome bei alkal. Rk. des Magen- und Darminhaltes, wenn also die salpetrige Säure als Nitrit verbunden bleiben muſs. Beigaben von alkal. Mittel sind sichere Mittel, um die giftige Wirkung der salpetrigen Säure aufzuheben. Die Ansicht von EMMERICH und TSUBOI über die Ursache der Choleravergiftung läſst sich nach der Meinung der Vff. nicht aufrecht erhalten. (Atti del R. Ist. Veneto di scienze, lettere ed arti [7.] **5**. 117—20. Nach einem Bericht von SPICA. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Manceau, *Organische Stoffe bei Gegenwart von Calciumsulfat.* Eine Gipsdecke in einem Zimmer entwickelte einen starken Fäulnis- und H_2S-Geruch, so daſs niemand ohne erhebliche Beschwerden in dem Zimmer verweilen konnte. Die 12 bis 13 mm starke Gipsdecke bestand aus drei übereinander liegenden Decken, davon zwei aus grauem Gips und eine aus feinem oder weiſsem Gips. Auf dem Bruch der Gipsdecke waren zu bemerken: 1. verschiedene glänzende dunkelbranne Körner; 2. kleine gelbe Pünktchen, die eine Art Aureole um noch kleinere schwarze Pünktchen bildeten; 3. einige 1—2 cm lange Risse, die mit eingetrockneter, schwarzer organ. M. mit ausgesprochener Form erfüllt waren. 1. erwies sich als eisenhaltiges Silikat, 2. als Stellen, wo die Reduktion von Gips zu CaS besonders stark eingetreten war, und 3. war erfüllt von einer groſsen Menge lebendiger, wurmartiger Infusorien, die, in W. gebracht, sich so schnell wie möglich an die Oberfläche begaben, um O zu absorbieren, ohne den sie nicht leben können. Diese Infusorien bewirkten die Reduktion des $CaSO_4$ zu CaS, ebenso wie die Schwefelinfusorien dies in den natürlichen Schwefelwässern thun, und entstammten einem putriden W., mit dem der Gips angerührt worden war. CaS wird erst durch die CO_2, wie sie in der Luft bewohnter Räume stark auftritt, in $CaCO_3$ und H_2S zersetzt, denn in den unbewohnten angrenzenden Zimmern war H_2S nicht nachzuweisen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 98 bis 101. Cognac.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Über zinnhaltige Konserven.* Über diese Frage liegen bereits Mitteilungen von Unger und Bodländer, Beckurts, Blarez, H. A. Weber u. a. vor. H. A. Weber fand in einem Kilogramm solcher Konserven 80—500 mg Sn; die Innenflächen der Büchsen waren meist angeätzt. Im Auftrage eines Industriellen hat Vf. die Einw. der Sn l. Bestandteile der Konserven auf Weifsblech genauer untersucht. Zu den Verss. wurden verwendet flache Weifsblechbüchsen von 250 ccm Inhalt, die unverlötet geschlossen bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wurden.

100 ccm Fl. enthielten Milligramme gel. Sn:

Gehalt der Fl.	Nach 30 Tagen	Nach 60 Tagen	Nach 90 Tagen	Nach 150 Tagen	Nach 270 Tagen	Nach 1 Jahre
Essigsäure 0,5% . .	1,4	2,0	2,5	2,8	3,1	4,1
„ 2,0 „ . . .	3,2	3,4	4,0	4,2	4,7	5,1
Weinsäure 0,2 „ . . .	4,9	5,8	7,2	7,9	8,2	10,0
„ 0,5 „ . . .	12,0	18,7	21,0	22,4	36,8	42,9
Äpfelsäure 0,2 „ . . .	5,1	5,4	6,4	6,8	7,2	7,9
„ 0,5 „ . . .	10,6	16,1	17,5	18,2	20,6	22,9
Chlornatrium 0,2 „ . . .	—	—	Spur	Spur	1,4	2,3
„ 0,5 „ . . .	—	Spur	1,2	2,2	3,3	5,4

Hiernach greifen also besonders Weinsäure und Äpfelsäure das Sn nicht unerheblich an. Ob die in der Technik vielfach verwendeten schützenden Lacküberzüge die Korrosion des Weifsbleches verhüten, läfst sich derzeit noch nicht entscheiden. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 63—64. [Lindau 3/8.*] Nürnberg.) Hefelm.

T. F. Hanausek, *Zur Charakteristik der Japanknollen (Crosnes du Japon).* Japanknollen, d. h. die fleischigen Rhizome einer japanischen Stachysart, des *japanischen Knollenziestes*, sind vielfach als Gemüse u. als Ersatz der Kartoffel empfohlen und bereits in mehreren Ländern versuchsweise angebaut worden. In Japan und China führt die Pflanze die Namen: Choro-gi (richtiger Tsyorogi), Kanlu u. Daimagick. Von den Franzosen werden die Knollen Crosnes du Japon nach dem Dorfe Crosnes bei Paris genannt. Nach Fristedt hat Retzing schon 1806 die Knollen als Notfutterstoff empfohlen, aber erst 1882 wurden sie durch E. Bretschneider u. durch die Pariser Societé d'Acclimatisation im Grofsen in Paris eingeführt. Nach W. Hampel's in Koppitz angestellten Kulturversuchen gehört die Pflanze zu den ertragsreichsten Gewächsen und giebt ein gut schmeckendes Gemüse, das aber, weil die Knollen sehr klein und stärkefrei sind, kein allgemeines Volksnahrungsmittel abgeben kann. Die Knöllchen sind völlig winterhart u. behalten beim Überwintern in der Erde ihre schöne weifse Farbe und den angenehmen Geschmack. Hampel rechnet die Japanknollen zu den mittleren Gemüsen, d. h. zu der Klasse: Rosenkohl, junge Schoten, junge Schnittbohnen, junge Karotten, neue ausgereifte Kartoffeln, Teltower Rüben.

Der botanische Name der Pflanze ist nicht, wie angegeben wird, Stachys tuberifera Naudin, auch nicht Stachys affinis Fresenius oder Stachys affinis Bunge, sondern Stachys Sieboldii Miquel.

Von 100 N sind nach Strohmer und Stift vorhanden:

In Form von Eiweifs	Nuclein	NH_3	Amido-Säureamiden	Amidosäuren	Sonstigen Stoffen
19,01	8,13	7,84	42,96	16,26	5,8

Stachyose ist nach v. Planta und E. Schnetze eine kryst. Triose der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ und giebt bei der Inversion Dextrose, Lävulose und Galaktose. Vf. ist es gelungen, auch Stärke in den Japanknollen nachzuweisen, und es ist zu

Chemische Zus.	Nach A. von Planta		Strohmer und Stift	
	Frisch	Getrocknet	Frisch	Sandfreie Trockensubstanz
Wasser	78,33	—	78,05	—
Eiweifs	1,50	6,68	1,17	5,34
Sonstige N-Substanz	1,67	7,71	3,14	14,33
Fett	0,18	0,82	0,16	0,73
Cellulose	0,73	3,38	0,73	3,33
Stachyose	16,57	76,71	13,92	63,50
N-freie Extraktivstoffe			1,60	7,29
Asche	1,02	4,70	1,20	5,48
Sand	—	—	0,03	—

vermuten, dafs sich die Stachyose aus Stärke durch einen Inversionsprozefs gebildet hat.

Aus der eingehend behandelten botanischen Charakteristik der Japanknollen sei hervorgehoben, dafs das Mark den weitaus gröfsten Teil des Rhizoms einnimmt u. aus sehr dünnwandigen, unregelmäfsig polyedrischen Zellen zusammengesetzt ist. Sie sind dicht erfüllt mit der in W. l. Stachyose u. besitzen nur einen sehr kleinen Kern von Protein. Die Wände erscheinen im Querschnitt nicht homogen, sondern aus feinen Lamellen zusammengesetzt. In der Flächenansicht (zumal nach Blaufärbung mit J und H_2SO_4 oder mit $ZnCl_2$-Jod) zeigt sich die Wand in höchst charakteristischer Weise mit sehr zahlreichen Poren versehen, und die Lamelle erscheint als ein Sieb. Kein anderes Knollengewächs weist diese Struktur auf. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bildet das Fehlen der Reservestärke, nur in vereinzelten Zellen des Siebteiles findet sich feinkörnige Stärke. — Mikrochemische Reaktionen für die wichtigsten Stoffe der Japanknollen kann Vf. nicht angeben. — Im allgemeinen repräsentieren die Japanknollen ein leicht verdauliches Nahrungsmittel, das zu den feinen, bezw. mittelfeinen Gemüsen zu zählen ist. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 72—78. Wien.) Hefelmann.

K. B. Lehmann, *Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot.* III. *Qualitative und quantitative Untersuchungen über den Säuregehalt des Brotes* (**93.** II. 1020; **94.** I. 89). Die saure Rk. des Brotes wird einmal bedingt durch freie organische Säuren, die man abdestillieren kann, und zweitens durch saures Kaliumphosphat, entstanden durch die chemische Umsetzung von den bei der Gärung neu entstandenen organischen Säuren mit den im Mehl präexistierenden neutralen Phosphaten. Aus der Betrachtung der in der Getreideasche vorhandenen Bestandteilen geht hervor, dafs die Phosphorsäure als neutrales Phosphat im Getreide enthalten ist.

Um die Acidität des Brotes zu bestimmen, wurde rindenfreie Brotkrume (50 g) mit 150—200 ccm sd. W. übergossen, 24 Stdn. stehen gelassen, dann kräftig durchgerührt u. erst mit Lackmuspapier bis zur bleibenden bläulichen Rk. beider Papiere, hierauf mit (2—3 ccm) 2%iger Phenolphtaleïnlsg. bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung titriert. Man bezieht die Aciditätsgrade auf frische Brotsubstanz: „Ein Brot hat so viel Säuregrade, als Kubikzentimeter N-Natronlauge zur Titrierung von 100 g frischer Krume unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator nötig sind.“

Bei lange fortgesetztem Ausziehen des Brotes mit k. W. kann man sämtliche Säuren erhalten. Destilliert man den wss. Brotauszug, so macht das Kaliummonophosphat allmählich aus dem Kaliumacetat Essigsäure frei, und man erhält nicht nur die freie Essigsäure, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die als Kaliumacetat vorhandene im Destillate. Aus den Wasserauszügen lassen sich die organischen Säuren nicht gewinnen; besser trennt man sie vom Kaliumacetat und -phosphat durch Äther-

extraktion. Die in Ä. l. freie Säure beträgt $^1/_2$—$^2/_3$ der Gesamtacidität des Brotes. Vorläufig folgert Vf. aus seinen Bestimmungen, daſs in den verschiedensten Brotsorten in der Regel sich die Acidität etwa zu gleichen Teilen aus freien ätherlöslichen Säuren und sauren Phosphaten zusammensetzt, daſs aber in selteneren Fällen die freien Säuren auf ein Drittel der Gesamtacidität sinken und auf zwei Drittel steigen können. In frischem Weiſsbrot konnte Vf. auch Spuren von A. nachweisen, im Graubrot gelang ihm dies nicht. Aldehyd kommt in der Krume von Weiſs- u. Graubrot nicht vor, in kleiner Menge in der Rinde von Graubrot. Jedes mittelstarke saure Brot enthält ferner Essigsäure und Milchsäure in so reichlichen Mengen, daſs der Nachweis derselben sicher erbracht werden kann. Daneben fehlt nie eine geringe Menge einer höheren Fettsäure und auch Ameisensäure. Buttersäure konnte bisher noch in keinem Brot nachgewiesen werden, dürfte aber auch zuweilen vorkommen.

Schlieſslich stellt Vf. in 3 Tabellen die Analysen über die Acidität des Deutschen Brotes zusammen (41 Schrotbrote, 91 Schwarz- und Graubrote und 35 Weiſsbrote aus verschiedenen Gegenden). Saure Brote kommen viel häufiger bei den Schrotbroten vor, als bei den übrigen Roggen- und Weizen-Roggenbroten; höhere Säuregehalte fehlen bei den Weiſsbroten ganz. Man kann aus jeder Art Mehl annähernd säurefreie Gebäcke bereiten, es kann also nicht am Mehl liegen, daſs die Roggenbrote in der Regel soviel saurer sind, als die Weizenbrote. Alle mit reiner Hefe bereiteten Brote haben einen niederen oder sehr niederen Säuregehalt, alle mit Sauerteig bereiteten sind sauer. Die Acidität und Säureart sind abhängig von der Gärungsdauer und Temperatur, bezw. von den im Sauerteig vorhandenen Bakterien. (Arch. Hyg. **19**. 363—409. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Hugo Nördlinger, *Wie stark ranzig dürfen Speiseöle sein, bevor sie zu Genuſszwecken unbrauchbar sind?* Aus den früheren Unterss. des Vfs. ging hervor, daſs alle Pflanzenfette — sowohl die in den Samen enthaltenen, wie auch die daraus durch Pressen oder Extrahieren gewonnenen und die nach dem Pressen in den Kuchen zurückbleibenden — stets einen gewissen Gehalt an freien Fettsäuren besitzen, ohne deshalb ranzig zu sein. Der Durchschnittsbetrag war 1,74%. Wenn daher die Wanderversammlung des Rhein. Bezirksvereins der D. Ges. f. angew. Chem. den zulässigen Maximalgehalt der Speiseöle an freien Fettsäuren vorläufig auf 1% normiert, so wären fast die gesamten europäischen Speiseöle schon im frischen Zustande als „ranzig" anzusehen. (Z. angew. Ch. 1894. 79—80. 1/2.) MEYER.

Könyöki, *Sind mit Kupferlösung besprengte Trauben gesundheitsschädlich?* Von sechs mit $^1/_2$—2%ig. $CuSO_4$-Lsg. besprengten Trauben wurden je 1 kg Trauben, d. h. Beeren und Stengel, auf Cu untersucht. In fünf Fällen war Cu überhaupt nicht nachzuweisen, im sechsten Falle wurden 0,000 21% Cu gefunden. Das in verschiedener Weise vorgenommene Besprengen der Trauben mit $CuSO_4$-Lsg. bietet hiernach keinerlei Gefahr für die Gesundheit. SLYKE kam bei Unters. amerikan. Trauben zu dem gleichen Resultate. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **8**. 16. Budapest. Chem. Reichsanstalt.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Alexander Samojloff, *Ein Beitrag zur Pharmakologie des Silbers.* Vf. prüfte die Ausscheidungsverhältnisse des in nicht ätzender Form eingeführten Silbers aus dem Organismus auf dem Wege chemischer Analyse und der Mikrochemie. Zu den Injektionen in das Blutgefäſssystem lassen sich solche Präparate nicht verwenden, welche mit den Chloroverbb. Ndd. geben. Das Arg. subsulfurosum ist bei Applikation in das Blut so giftig, daſs man nur sehr kleine Dosen intravenös Tieren beibringen

kann. Am geeignetsten erwies sich das *glycyrrhizinsaure Natrium-Silberdopp* welches man aus glycyrrhinsaurem Ammon dadurch erhält, dafs letzteres, mit Sch säure zersetzt, die freigemachte unl. Glycyrrhizinsäure abfiltriert und in das Natronsalz übergeführt wird. In letzterem l. man frisch gefälltes Silberoxyd leichtem Erwärmen auf. Die Lsg. des Doppelsalzes reagiert schwach alkal. u. von Kochsalzlsg. (physiol.) nicht gefällt; sie bewirkt weder eine Gerinnung des B noch eine Farbenveränderung, noch sind Lsgg. mit 13 mg Ag in 1 ccm giftig Frösche. Erst bei 28 mg Ag-Einw. gingen letztere zu Grunde. Das dem Fros Form dieses Doppelsalzes injizierte Silber wird wieder ausgeschieden, und zwar durch den Harn, sondern durch den Darm. Da in der Magendarmwandsache Silber nachzuweisen war, dagegen solches immer nach subkutaner Einspritz der Leber gefunden werden konnte, so dachte Vf. anfangs an die Leber als scheidungsort. Später stellte es sich aber heraus, dafs beim Frosch die Ausschei durch die Zunge in die Mundhöhle und von hier durch den Magendarmkanal resorbiert nach aufsen stattfindet. Es entwickelt sich binnen kurzer Zeit beim F eine akute echte Argyrie der Leukocyten und der Leber. Die schwarzen Pig körnchen der Argyrie bestehen nicht aus metallischem Silber, sondern aus einer S albuminatverb.

Werden Warmblüter durch Injektion tödlicher Dosen von Silbernatriumglyc zinat (27 mg Ag pro 1 kg Katze) getötet, so läfst sich die Todesursache anato nicht feststellen. Eine plötzliche Herzlähmung kann auch nicht als Todesursache nommen werden, da das Doppelsalz selbst bei einer Konzentration von 15 m 50 ccm Blutfl., d. h. von 1 : 3333 das Herz nicht binnen kurzer Zeit zu töten, kaum zu schwächen vermag. Der Blutdruck wird zwar erniedrigt, aber als T ursache läfst auch dieser sich nicht anführen. Wahrscheinlich sind ödematöse scheinungen der Lunge Grund zum Verenden der Tiere.

Die Ausscheidung des Silbers bei den Säugetieren erfolgt nicht durch den H dagegen war in der Leber-, meistens auch in der Darm- und Nierenasche Silber handen. Auch bei Warmblütern erfolgt nach subkutaner Injektion eine Arg (Das bei akuter Höllensteinvergiftung zu stande kommende Bild erinnerte bei Tieren nicht an menschliche Argyrie.) Durch einen Vers. an einem Hunde w noch festgestellt, dafs das glycyrrhizinsaure Natriumsilber, per os eingeführt, lokal reizend wirkt. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat. **9**. 27—61.) Proskauer

J. de Christmas, *Über den antiseptischen Wert des Ozons.* Pathogene Mikro werden durch ozonhaltige Luft bei einem Gehalt von mindestens 0,1% getötet u. geringerem Gehalt nicht beeinflufst. Da Luft bei weit geringerem Ozongehalt i spirabel werden würde, als zur Hemmung der Sporenbildung nötig ist, ist die D infektion durch Ozon, ganz abgesehen von den praktischen Schwierigkeiten der schaffung so grofser Mengen Ozon, undurchführbar. (Annal. de l'Inst. Pasteur 1 **7**. 689; Chem.-Ztg. **18**. Rep. 10.) Bodländer

Cyrus Edson, *Das Glykozon, seine Zusammensetzung, Charakteristik und th peutische Verwendung.* Das Glykozon soll durch Einw. von „15 Volumteilen O auf 1 Volum reines Glycerin" bei gewöhnlicher Temperatur und 0° entstehen, gisch oxydierend wirken, als Abführmittel, zur Behandlung der Magengeschwüre chronischen Magen- und Darmkatarrh, Diphtherie, Croup, Uterusgeschwüren u. bei vielen Krankheiten per os eingenommen als vorzügliches Heilmittel die (Western Druggist 1893. **15**. 435; Chem.-Ztg. **18**. Rep. 8—9.) Bodländer

Glyeringallerte *für die Hände.* Neben den mit Rosenwasser verd. Gly besitzen die Engländer ein vortreffliches Kosmetikum in der Glyceringallerte, d Einführung in den Handverkauf in Deutschland zu wünschen wäre. Man be dieselbe, indem man 8,5 g Gelatine in 180 g Rosenwasser aufweicht, dann im

Bade l. und nach dem Abkühlen, wenn die M. eben noch flüssig ist, 20 g Eiweiſs zusetzt. Bei abermaligem Erhitzen wird dann durch Ausfällen des Eiweiſses die Mischung völlig geklärt. Sie wird sodann mit einer Lsg. von 0,75 g Salicylsäure in 180 g Glycerin versetzt. Die gut gemischte und durch einen Heiſswassertrichter filtrierte Fl. wird endlich noch warm in weithalsige Gläser abgefüllt, in denen sie erstarrt. Andere Glyceringallerten, mit Traganthschleim oder mit Glycerinsalbe bereitet, sollen sich nicht so gut bewähren. (Pharm. Ztg. **39**. 40—41.) HEFELMANN.

R. Seifert, *Ein Gutachten von Gruber-Wien über Solutol.* GRUBER hatte in einem Gutachten (Österr. San.-Wesen **5**. Nr. 34) angegeben, daſs die Solutole hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit als Desinfektionsmittel hinter den Erwartungen, welche durch die bisherigen Veröffentlichungen erweckt worden sind, beträchtlich zurückbleiben, obwohl sie nicht unbedeutende Desinfektionswirkungen auszuüben im stande sind. Verfasser kritisiert die Versuche, auf welche das Gutachten sich gründet, indem er besonders hervorhebt, daſs Reagensglasversuche für die Praxis der Desinfektion nicht maſsgebend sein dürfen. Die Solutole sind billiger wie alle übrigen Kresolseifenlsgg. und aufgeschlossenen Kresole. (Apoth.-Ztg. **9**. 58—59.) PROSK.

Schmidt, *Formalin, seine desodorierenden Wirkungen, die Ursachen derselben und die daraus folgenden neuen Verwendungsweisen des Formalins. Formalin*, d. h. *Formaldehyd*, erweist sich als ein treffliches Desodorierungsmittel für faulende animalische Stoffe, Exkremente, Harn etc. Ein Eſslöffel auf 1 l W. soll in Form von Formalinspray zur Desodorierung und Reinigung der Luft in Krankenzimmern, in Form $2^1/_2$%iger Lsg. zum Geruchlosmachen von Nachtstühlen, in Form von Formamalinstreupulver zur Desodorierung und Desinfektion von Cholera- und Typhusstühlen etc. erfolgreich verwendet werden können. Formalin verdeckt nicht den Geruch, sondern zersetzt den geruchgebenden Körper: die Aldehydgruppe greift in verbindungsfähige Moll. energisch ein und kondensiert diese zu hochmolekularen, geruchlosen Verbb. — Chemisches Verhalten des Formalins. 1. Gegen H_2S. Beim Schütteln von konz. H_2S-Lsg. mit viel Formalin verschwindet der H_2S-Geruch, und es tritt ein schwach zwiebelartiger Geruch auf. In säurefreier Lsg. treten folgende Reaktionen auf:

$$CH_2O + H_2S = CH_2{<}^{SH}_{OH}; \quad CH_2{<}^{SH}_{OH} + CH_2O = CH_2{<}^{-S-}_{OHOH}{>}CH_2.$$

In stark saurer Lsg. entsteht Trithioformaldehyd, $(CH_2S)_3$, der bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos ist.

2. Gegen Methylmerkaptan, CH_3SH. Verhält sich wie H_2S zu CH_2O, verliert aber den Geruch langsamer. Es ist nach NENCKI und SILBER der Hauptträger des Geruches der Fäces.

$$CH_3SH + CH_2O = {}^{CH_3-S}_{OH}{>}CH_2.$$

3. Gegen NH_3 und primäre und sekundäre aliphatische Amine. Fast momentan entstehen geruchlose Verbb.

4. Gegen synthet. Skatol aus der Phenylhydrazinverb. des Propionaldehyds, Methylketol und Indol. Diese verbinden sich mit Formaldehyd mehr oder weniger schnell zu Kondensationsprodd., ausgenommen das synthetische Skatol, bei dem die Verb. erst auf Zusatz von etwas HCl eintritt. — Das Skatol der Fäces bedingt entweder den Geruch derselben nicht mit, — da Fäces durch CH_2O desodoriert werden —, oder es ist nicht identisch mit dem synthetischen Skatol. Letzteres, aus Indigo dargestellt, fand v. BAEYER geruchlos, solches aus dem Phenylhydrazon des Propionaldehyds riecht nach Vfs. Beobachtung nur sehr entfernt nach

Fäces. (Pharm. Ztg. **39**. 55—56. Berlin. Lab. d. Chem. Fabrik auf Aktien, vormals E. SCHERING.) HEFELMANN.

Gottfr. Liljenström, *Weiteres zur Unters. von narkotischen Extrakten nach van Ledden-Hulsebosch.* Vf. verteidigt die Perforiermethode weiterhin (**93**. I. 664) gegen die Angriffe E. DIETERICH's und erwähnt, dafs er dieselbe auch mit gutem Erfolg zur Unters. der Extr. Aconiti tub., Belladonnae und Conii benutzt habe. Auch hier wurde mit 5% Chlf. enthaltendem Ä. erschöpft, wodurch sich die Extraktionsdauer auf die Hälfte verminderte. Zur Entfernung des Chlorophylls in Extr. Belladonnae und Conii ist besonders v. ITALLIE's Verf. (**89**. I. 200) zu empfehlen. (Pharm. Ztg. **39**. 56. Ulricchamn.) HEFELMANN.

P. Chiappe, *Darstellung von Dermatol.* Nach der einen Vorschrift l. man 15 Teile basisch salpetersaures Wismut in 30 Teilen Essigsäure, verd. auf 250 Teile, filtriert und versetzt das Filtrat nach bestimmten Regeln mit Gallussäure. Nach einer anderen Vorschrift wendet man krystallisiertes Wismutnitrat an. Vf. hebt hervor, dafs die in der ersten Vorschrift empfohlene Essigsäuremenge zur Lsg. nicht ausreichend sei, und dafs das krystallisierte Wismutnitrat nicht leicht zu haben sei. Er empfiehlt daher, zur Lsg. des basisch salpetersauren Wismuts Salpetersäure anzuwenden. (L'Orosi **16**. 402—3. Dezember 1893.) SACHSSE.

Scheurlen, *Weitere Untersuchungen über „Saprol"* (**93**. II. 869). Nach des Vfs. Ansicht ist die Desinfektion bei einer Grube mit Harnfäkalgemenge mit Kalkmilch geradezu zwecklos, da die letztere untersinkt, zum Teil sich mit den organischen Substanzen verbindet und an Wirkung verliert. Von den Desinfektionsmitteln ist für die Grubendesinfektion die rohe Carbolsäure, bezw. das Kresolgemisch darin, anderen Präparaten vorzuziehen, u. unter letzteren ist die Kresolschwefelsäurelsg. die wirksamste. (Hier begeht Vf. insofern einen Fehler, als er verlangt, dafs das zur Fäkaliendesinfektion angewandte Mittel auch Sporen töten soll. Von den hier in Betracht kommenden Infektionskeimen, wie Cholera und Typhus, kennt man aber keine Sporen; die genannten Keime gehen zu Grunde, wenn man nur die nötige Menge Kalk oder Carbolseifenlsg. anwendet und die notwendige Dauer einhält. Auch das Saprol besitzt nur geringe Einw. gegen Sporen. D. Ref.) Vf. kritisiert die Arbeit von ANSCHÜTZ (Diss. Rostock 1893), KEILER (**93**. II. 876) und PFUHL (S. 88), indem er die von denselben empfohlenen Mittel, wie Lysol, Kalk, als unzweckmäfsig hinstellt. Als besonders unbrauchbar bezeichnet er das Lysol für die Desinfektion breiiger Fäces; dasselbe gilt von dem von KEILER hergestellten „löslichen Saprol". Im übrigen hält er die Analysen KEILER's zur Erforschung der chemischen Konstitution des Saprols für unrichtig, namentlich die Trennung der Kresole mittels Sodalösung. Aus den Analysen von KEILER könne man nur folgern, dafs das Saprol über 40% Kresolgehalt besitze. Auch die von KEILER ausgeführten bakteriologischen Prüfungen der Desinfektionskraft des Saprols sind für dieses sehr günstig ausgefallen.

Vf. hat nachgewiesen, dafs nach 24 Stunden bei Zusatz von 1 Saprol zu 80 Fl. letztere in eine 0,4%ige Kresollsg. umgewandelt wird, dafs dieselbe in weiteren 1—2 Tagen bis auf einen Kresolgehalt von 0,5% steigt, und dafs die unter der Saprolschicht stehende Flüssigkeitssäule nach 6—24 Stunden, bezüglich der vegetativen Formen der Bakterien, sterilisiert ist. Am zweckmäfsigsten gestaltet man die Desinfektion mit Saprol so, dafs nach jeder Leerung der Grube 1,5% des Kubikinhaltes derselben an Saprol zugesetzt wird, nachdem zur Ausgleichung der Oberfläche und Vermeidung der Adhäsion des Saprols am Boden genügend W. hinzugefügt worden ist. (Arch. Hyg. **19**. 347—62. Bakter. Lab. techn. Hochsch. Stuttgart.) PROSKAUER.

Oskar Liebreich, *Die Darstellung der Kresole (Trikresol) als Desinfektionsmittel für chirurgische und hygienische Zwecke.* Vf. bezeichnet es als einen grofsen Fort-

schritt, dafs die chemische Technik jetzt die drei Kresole zusammen rein darzustellen vermag und als *Trikresol* in den Handel bringt (S. 221). Die Kresole selbst bedürfen keiner besonderen Lösungsmittel, wie Alkalien, Seifen u. dgl., sondern sind in reinem W. zu 2—2,5% l. Mit dem Trikresol kann von den Ärzten eine Reihe von Präparaten konstanter Zus. verschrieben werden, die sonst nur als Speziallsgg. unter verschiedenen Namen, von unsicherem Gehalt an wirksamer Substanz und unzuverlässiger Nebenwirkung vertrieben werden. (Therap. Monatsh. **8**. 25—27.) PROSK.

Analytische Chemie.

F. Wallis Stoddart, *Wasseranalyse — die Interpretation der Resultate.* (Schluſs zu S. 393.) Die Ggw. von 0,5 Grains Nitratstickstoff in einer Gallone W. macht auch bei Abwesenheit von Ammoniak oder Nitrit das Wasser verdächtig. Bei kleineren Mengen Nitratstickstoff muſs man die Nebenumstände in Betracht ziehen, ehe ein endgültiges Urteil abgegeben werden kann. (Praktitioner; Analyst **19**. 39—41.) BODL.

J. F. Sleeper, *Über die Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure und die zersetzende Wirkung von Flufssäure auf das erstere.* Aus einer durch HCl angesäuerten Lsg. von Natriumsulfat, die lösliche Kieselsäure enthält, fällt Chlorbarium reines Bariumsulfat, ohne daſs diesem Kieselsäure beigemengt wäre. Die Prüfung des Nds. mit Flufssäure ist deshalb überflüssig, auch wenn man die Kieselsäure vor der Fällung nicht unl. gemacht u. entfernt hat. Die Prüfung ist aber auch schädlich, weil Bariumsulfat durch Flufssäure in Abwesenheit von H_2SO_4 teilweise in Fluorbarium übergeführt wird. Ggw. von wenig H_2SO_4 verhindert die Zers. des Bariumsulfates nicht vollständig, wohl aber Ggw. von viel H_2SO_4. (Chem. News **69**. 63—64. 9/2.) BODLÄNDER.

L. L. de Koninck, *Silicium- und Aluminiumbestimmung im Eisen.* Das Metall wird zunächst mit HNO_3 oder Königswasser behandelt und, falls das Eisen Mn-frei ist, entweder mit NH_3 oder NH_4HCO_3 oder in anderem Falle mit NH_4-Acetat gefällt. Das zu verwendende NH_3 sei SiO_2-frei, besser ist es aber, das Reagens zu destillieren und die Dämpfe in die zu fällende Lsg. zu leiten. Der Nd. wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen u. geglüht. Sodann bringt man ihn in ein Pt-Schiffchen und erwärmt ihn in einem HCl-Strom, wobei sich das $Fe(OH)_3$ in $FeCl_3$ umwandelt und in dieser Form verflüchtigt, während SiO_2 u. Al_2O_3 im Schiffchen zurückbleiben. Zur Al-Bestimmung verflüchtigt man SiO_2 durch HF oder NH_4F. Bei Ggw. von Ti oder Cr finden sich diese beiden Elemente bei SiO_2 u. Al_2O_3. (Rev. univ. des Mines 1893. 406; St. **14**. 138.) HEFELMANN.

M. Ripper, *Die Bestimmung des Eisengehalts in Pflanzen- und Tieraschen.* Die für die Bestimmung des Eisens in Aschen häufig benutzte Methode, dasselbe als Phosphat zu fällen und zu wägen, ist besonders dann, wenn nur geringe Mengen Eisen vorhanden sind, sehr fehlerhaft. Am besten bestimmt man dasselbe, nachdem es in Fe_2Cl_6 übergeführt, maſsanalytisch vermittels Jodkaliumlsg. unter Anwendung einer von SCHWARZER (**71**. 247) angegebenen Modifikation, welche darin besteht, daſs man das Eisenchlorid mit Jodkalium und Salzsäure, statt wie gewöhnlich in einer Druckflasche, einfach in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase ca. ¼ Stunde auf 50—60° erhitzt. Ein Verlust durch Verflüchtigung von Jod findet dabei absolut nicht statt. Man wendet am besten einen Überschuſs von Jodkalium an. Es ist wesentlich, nicht zuviel Salzs. zu gebrauchen, da durch einen groſsen Überschuſs derselben aus Jodkalium spontan Jod frei gemacht wird. Bei Anwendung von 1,5 g KJ kann man jedoch bis zu 0,3 ccm Salzs. (33 %) gehen. Nicht brauchbar ist die Methode bei Anwesenheit von Mangansalzen. Zur Oxydation des Eisens dient

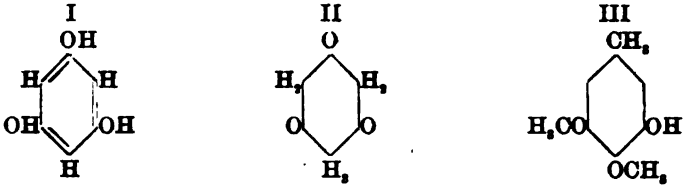
am besten salpetersäurefreies Wasserstoffsuperoxyd. Die Methode liefert gute
übereinstimmende Resultate. (Chem.-Ztg. **18**. 133—34. 31/1. · SCHMITT's Lab. W
MUHLERT.

Rudolf Hefelmann, *Über die Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel.*
weifsen oder gelblichweifsen amerikanischen Äpfelschnitten enthalten, wie schon
fach berichtet worden ist, häufig Zink. Der Zinkgehalt soll darauf zurückzuf
sein, dafs man die Äpfel entweder auf Zinkblechen, bezw galvanisch verzink
Drahthorden oder mit Zn-Salzen imprägniert. Man bezweckt mit der Zn-Behandl
nicht allein eine Konservierung der weifsen Farbe, sondern auch angeblich die K
servierung eines gewissen Feuchtigkeitsgehaltes. Die amerikanischen Äpfel werd
teils nur nach Attesten amerikanischer Chemiker, teils nach Attesten deutscher
amerikanischer Chemiker als zinkfrei auf den deutschen Markt gebracht. 15 Prob
garantiert zinkfreier Äpfel wurden auf Zk. geprüft, von denen 11 Zn aufwiesen,
zwar in Mengen von weniger als 10 mg bis 106 mg pro kg. As und sonstige gift
Metalle aufser Zn fehlten. — Zum Zn-Nachweis in den Ringäpfeln wenden
schiedene Analytiker sehr verschiedene Verff. an: Einige verbrennen 50 g der Ä
und suchen das Zn in der Asche der Äpfel, obwohl es längst bekannt ist, dafs b
veraschen zinkhaltiger organ. Stoffe Zn-Verluste unausbleiblich sind. Andere C
miker extrahieren die Äpfel mit HCl und fällen Zn bei Ggw. sehr grofser Men
organ. Stoffe direkt im salpetersauren Auszuge. Auch dieses Verf. ist als unsi
zu verwerfen. Zu der Mangelhaftigkeit der Unters.-Verff. gesellt sich noch der Fe
einer zu geringen Einwage. An Stelle der vorstehend kurz skizzierten Methoden
folgendes Verf. in Vorschlag gebracht: 200 g Äpfel werden mit 25%ig. HCl
gossen, 3 Stdn. bei 40—60° digeriert, darauf mit der 2—3fachen Menge W. ü
gossen u. an einem warmen Orte 24 Stdn. stehen gelassen unter öfterem kräft
Umschütteln. Das salzsaure Extrakt wird abgesaugt und entweder nach dem
engen auf $^1/_2$ Vol. $^1/_2$ Tag mit $KClO_3$ oxydiert oder behufs Carbonisation der o
nischen Stoffe dreimal mit konz. HCl fast zur Trockne gebracht. Die oxydierte
saure Lsg. wird mit NH_3 übersättigt, mit weifsem oder schwach gelbem NH_3
gefällt, der Sulfidnd. mit Königswasser oxydiert, die oxydierte Lsg. erst mit N
u. darauf mit Essigsäure übersättigt und Zn mit H_2S gefällt etc. (Pharm. Centr.-
35. 77—80. Dresden. Labor. Vfs.) HEFELMANN.

Emil Nickel, *Über die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen.* Vf.
sich bekanntlich seit Jahren bestrebt, die Farbenrkk. org. Verbb. systematisch
bearbeiten u. zu dem Range eines methodischen Hilfsmittels zu erheben. 1. Vorau
bestimmung von Farbenrkk. Bei dem Abbau des *Iridins*, des Glykosids d
Veilchenwurzel, erhielten G. de LAIRE u. F. TIEMANN (**93**. II. 821) u. a. das phlo
glucinähnliche, trioxyaromatische *Iretol* und das monoxyaromatische *Iridol*. N
TIEMANN entsprechen die Farbenrkk. des Iretols durchaus denen des Phloroglucins
Es giebt mit Anilinsalzen u. Nitriten die WESELSKY'sche Farbenrk. u. mit Vanil
bei Ggw. des 6-fachen Vol. konz. HCl ein rotes Kondensationsprod., analog der v
ETTI aus Phloroglucin u. Vanillin dargestellten Verb. — Vf. fand nun auch sei
Vermutung, dafs *Iretol* die Ligninrk. sowie die Farbenrk. mit Nitroprussidnatrium
geben müsse, vollauf bestätigt. Läfst man alkoh. Iretollsg. auf Holz einw. und fü
nach dem Verdunsten des A. HCl (D. 1,12) hinzu, so entwickelt sich in einig
Minuten eine sehr schöne tief blauviolette Farbenrk., während Phloroglucin eine re
violette Färbung liefert. Nach TIEMANN liefert auch holzschliffhaltiges Papier d
violette Farbenrk. — Nitroprussidnatrium giebt unter Mitwirk. von KOH oder Na
mit *Aldehyden und Ketonen* der Fettreihe rote Farbenreakk., nur nicht mit HCO
Es mufs unmittelbar neben der CO-Gruppe noch eine einfache oder durch E
der H-Atome veränderte CH_2-Gruppe zugegen sein. Auch Trioxylbenzole, Phlo

glucin und Pyrogallol, liefern die Nitroprussidrk. Phloroglucin ist nach v. BAYER in 2 Zuständen denkbar (I. u. II.).

Der Formel II entsprechend giebt Phloroglucin mit NH_2OH ein Trioxim u. die Nitroprussidrk. Ganz analoge Verhältnisse finden sich beim Iretol. Es entsteht eine rote Farbe. KOH-Lsg. allein giebt nur ein schwaches Violett, das sich jedoch während 18 Stdn. verstärkt. — *Iridol* (III) liefert in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine vio-



lette Rk. nach TIEMANN, muſs also eine oder mehr Hydroxylgruppen enthalten. Zur Entscheidung, ob eine oder mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind, dient die PLUGGE-NASSE'sche Rk. auf monoxyaromatische Verbb. mit MILLON'schem Reagens (1 Teil Hg gel. in 2 Tln. HNO_3 von D. 1,42). Iridol liefert in alkoh. Lsg. mit MILLON'schem Reagens eine rotviolette Farbenrk., deutliche Rk. sogar noch mit k. wss. Iridollsg. Beim Erwärmen der letzteren wird der Farbstoff zers. — *Hydrazine.* Hydrazin giebt mit Aldehyden und Ketonen gelbe Kondensationsprodd. Wie erwartet wurde, ist Hydrazin in Form seiner Salze auch Ligninreagens. Hydrazinsulfat färbt Holz gelb, bei Zusatz von HCl (D. 1,12) geht das Gelb allmählich in Orange über. Phenylhydrazin verhält sich Holz gegenüber wie Hydrazin, nur geht das Gelb bei weiterer Einw. von HCl in Grün über. Das Ausgangsmaterial des Hydrazins, das Amidoguanidin, giebt nur eine sehr schwache Gelbfärbung. — *Piperidin.* Coniin, ein Propylpiperidin, liefert nach A. W. v. HOFMANN bekanntlich die Ligninrk. Piperidin zeigt dieselbe Rk., und zwar färbt schon die freie Base Holz gelb. Statt HCl wendet man hier zum Ansäuern besser verd. H_2SO_4 an. (Ber. d. Pharm. Ges.; Sep. v. Vf.)

HEFELMANN.

C. Meineke, *Studien über die Jodstärke-Reaktion.* Der Eintritt der Jodstärke-Rk. wird, wie auch von anderen Forschern schon beobachtet wurde, durch Anwesenheit von Jodkalium beschleunigt. MYLIUS glaubte daher, daſs Jodkalium, resp. Jodwasserstoff integrierende Bestandteile der blauen Verb. seien. Vf. konnte durch exakte Versuche feststellen, daſs dies nicht der Fall ist. Die beschleunigende Wirkung auf den Eintritt der Rk. übt übrigens nicht nur Jodkalium sondern eine groſse Anzahl anorganischer Salze. Es ist selten, daſs ein Salz diese Wirkung nicht oder umgekehrt einen hemmenden Einfluſs hat. Durch die Anwesenheit von Salzen wird auch die Empfindlichkeit der Rk. erhöht. Die Menge der betr. Salze, bei welcher die höchste Empfindlichkeit erreicht wird, ist verschieden, hängt aber ab von der Säure, mit welcher die Salzbasis verbunden ist. Jodide wirken am stärksten, dann folgen Chloride und Sulfate; Borate wirken hemmend. Kaliumsalze wirken günstiger als Natriumsalze und alle anderen Salze. Nur unter den Sulfaten nimmt das Magnesiumsalz eine hervorragende Stelle ein. (Chem.-Ztg. **18**. 157—60. 3/2. SCHMITT's Lab. Wiesb.)

MUHLERT.

D. B. Dott, *Chloroformprüfung.* Zur Reinheitsprüfung sollen folgende Proben genügen: Chlf. sei eine schwere Fl. von charakteristischem Geruch u. D. 1,490—1,495. Beim Verdampfen in einem reinen Gefäſse verdampfe es vollständig, ohne dabei einen fremdartigen Geruch zu entwickeln. Mit dem gleichen Volum $AgNO_3$-Lsg. geschüttelt, gebe es nach 5 Minuten langem Stehen weder einen Niederschlag, noch eine Trübung, mit dem $^1/_2$ Volum W. geschüttelt, darf das W. Lackmuspapier nicht

röten und, mit dem gleichen Volum H_2SO_4 geschüttelt, darf die Säure nur schwach oder gar nicht gefärbt werden. (Pharm. J. Transact. **53**. 629—30. Edinburgh.) HEFELM.

Th. Weigle, *Über die dialytische Untersuchung des Honigs.* AMTHOR wies zuerst in den sogen. Koniferenhonigen dextrinartige Körper nach, während Dextrin sich sonst nur in den mit Stärkezucker verfälschten Honigen vorfindet. Während man bis vor kurzem zur Prüfung auf die unvergärbaren Bestandteile des Stärkezuckers nach dem Verf. von v. RAUMER und MADER prüfte, gab O. HAENLE eine dialytische Methode an, welche weit schneller zum Ziele führen sollte. Das Verf. wurde bisher durchweg ungünstig beurteilt. Vf. prüfte die Methode HAENLE's an Stärkesirup verschiedener Konzentrationen, dann an Rohrzucker, ferner an Blütenhonigen, Mischungen von Honig und Stärkesirup, sowie Mischungen von Honig und Rohrzucker und endlich an Koniferenhonig. In allen Fällen wurden die HAENLE'schen Vorschriften genau eingehalten. Ergebnisse: Bei der Dialyse des Stärkesirups diffundierte annähernd die Hälfte der rechtsdrehenden Substanz. Bei den Verss. mit Rohrzucker diffundierte annähernd zwei Drittel der angewandten Substanz; bei den Verss. mit reinem Honig erscheint bei mäfsigen Konzentrationen die zurückbleibende Fl. vollständig oder nahezu vollständig inaktiv, bei starken Konzentrationen bleibt eine geringe Linksdrehung bestehen. Dagegen ergeben Mischungen von Stärkesirup mit Honig mit steigendem Gehalt an ersterem gleichfalls steigende Rechtsdrehung der zurückbleibenden Fl. Bei Mischungen mit schwachem Gehalt an Stärkesirup entspricht die restierende Rechtsdrehung ca. der Hälfte, bei stärkerem Gehalte einer Rechtsdrehung von ca. ein Drittel der ursprünglichen. Bei sehr starkem Gehalt an Stärkesirup sinkt die restierende Rechtsdrehung noch wesentlich unter ein Drittel der ursprünglichen. Bei Gemischen von Honig und Rohrzucker steigt die Rechtsdrehung der restierenden Fl. mit steigendem Gehalt an Rohrzucker. Koniferenhonige zeigen bei schwachen Lagg. schwache Rechtsdrehung, die mit stärkerer Konzentration steigt. — Schlufsfolgerungen: HAENLE's Verf. läfst nur Zusätze von unreinem Stärkesirup zu Blütenhonig erkennen unter genauester Einhaltung der HAENLE'schen Vorschriften. Schlüsse auf den Prozentgehalt an Stärkesirup sind unstatthaft. Eine Schattenseite des Vfs. ist die lange Zeitdauer von 14 Stunden für einen einzigen Versuch. Zusatz von unreinem Stärkesirup läfst sich in rechtsdrehenden Koniferenhonigen nicht entdecken. — Die Verss. der bayr. Chemiker faßte folgende Resolution: Die bei der dialytischen Untersuchungsmethode bis jetzt gewonnenen Erfahrungen sind nicht geeignet, dieselbe für die Beurteilung des Honigs mafsgebend erscheinen zu lassen. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 65—68. [3.4/8.* 1893. Lindau.] Nürnberg.)
HEFELMANN.

L. Janke, *Über einige neue Milchfettbestimmungsmethoden, insbesondere über vergleichende Untersuchungen mittels des Soxhlet'schen aräometrischen und des N. Gerber'schen butyrometrischen Verfahrens.* Vergleichende Milchfettbestimmungen nach SOXHLET's aräometrischen und N. GERBER's butyrometrischem Verf. mittels der Kreiselzentrifuge (**93**. I. 233) ergaben in 56 Fällen durchschnittlich Differenzen von $<0{,}10\%$, im allgemeinen ergab GERBER's Verf. höhere Werte; denn nur in 9 Fällen wurden $0{,}01—0{,}10\%$ weniger Fett gefunden als nach SOXHLET. GERBER's Verf. erweist sich sonach als durchaus brauchbar selbst für die gerichtlich-chemische Praxis und bietet grofse Vorzüge betr. der Schnelligkeit der Ausführung und der Billigkeit.

Die von GERBER vorgeschriebene Temperatur von 70° erwies sich meistens als etwas zu hoch; bei 60° wurde eine bessere Übereinstimmung mit SOXHLET erhalten. Vor dem Ablesen der Fettprozente oder vor dem, wenn nötig, noch ein- oder mehrmals vorzunehmenden Zentrifugieren wird das Butyrometer im Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Bei jeder Bestimmung wurde zweimal je 2 Minuten lang derart

zentrifugiert, daſs nach erstmaligem Ablesen der Fettprozente nochmals zentrifugiert und wieder abgelesen wurde; eventuell geschah das Zentrifugieren noch ein drittes Mal, worauf stets Konstanz der Höhe der Fettlag. eintrat. (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 79—82. Bremen. Staatslaborator.) HEFELMANN.

C. Bünte, *Über die in Vorschlag gebrachten Modifikationen der Reichert-Meiſsl'schen Butterprüfung auf Margarinezusatz und eine neue Methode zur exakten Ermittelung der Reichert-Meiſsl'schen Zahl.* Die Arbeit bringt eine Kritik des Verf. von KREIS (93. I. 803), Verseifung der Butter mit H_2SO_4, und dessen Modifikationen von J. PINETTE (93. I. 234) und PRAGER und STERN (93. II. 340), und führt zu einer neuen Modifikation des KREIS'schen Verfahrens. Zunächst stellte Vf. wiederum fest, daſs in allen Fällen bei der Verseifung von Butter und Margarine mit H_2SO_4 eine Entw. von SO_2 eintritt. Die zur Unschädlichmachung der SO_2 vorgeschlagenen Oxydationsverfahren von PINETTE, PRAGER und STERN möchte Vf. nicht empfehlen, da sie teils nicht alle Fehler beseitigen, teils zu umständlich sind. Geringe Temperaturschwankungen verursachen bei dem KREIS'schen Verf. schon bedeutende Differenzen, und bei genauer Einhaltung der KREIS'schen Vorschrift bleibt trotz der Entw. von SO_2 die Menge der flüchtigen Säuren hinter der nach REICHERT-MEISSL-WOLLNY ermittelten zurück. Es findet also nach KREIS nur eine unvollständige Verseifung statt, und zwar hängt diese einerseits von der Konz. der H_2SO_4, andererseits von der Temperatur des Butterfettes beim Beginn und während der Verseifung ab. Das Butterfett erleidet bei dem KREIS'schen Prozesse nicht nur die Spaltung in Fettsäuren und Glycerin, sondern erfährt auch noch anderweite Zers., die sich durch Bräunung der Fl. kund giebt.

Um übereinstimmende Resultate mit der alten REICHERT-MEISSL'schen Methode zu erzielen, verfährt Vf. folgendermaſsen: Man stellt einen ERLENMEYER'schen Kolben von 1 l Inhalt mit ca. 5 g eingewogenem Butterfett in einen Trockenschrank, bis beides auf 100° erwärmt ist, fügt dann 10 ccm H_2SO_4 von genau 1,835 (5) D. hinzu. Während dieser Zeit neigt man den Kolben hin und her und schwenkt bis zur Lsg. des Fettes um, stellt denselben sodann 10 Min. lang auf ein Wasserbad von 30—32°, fügt unter stark kreisender Bewegung des Kolbens 150 ccm W. hinzu, titriert mit konz. $KMnO_4$-Lsg. unter Umschwenken, bis einige Augenblicke die Rotfärbung anhält, und verfährt weiter wie bei der alten Methode. D. der H_2SO_4 sei bis auf drei Stellen genau; denn eine geringe Änderung von D. der Säure führt schon wesentliche Fehler herbei. — Ergebnisse:

	Eine Probe					
	1	2	3	4	5	6
REICHERT-MEISSL'sches Verf.	29,44	29,44	29,44	29,44	29,44	29,44
Modifikation Vfs.	29,16	30,68	30,53	30,08	29,66	29,74

	Eine Probe							
	7	8	9	10	11	12	13	14
REICHERT-MEISSL'sches Verf.	26,61	26,61	26,61	29,53	31,28	30,77	30,74	28,70
Modifikation Vfs.	26,54	27,22	27,22	29,74	29,95	30,20	29,69	28,60

	Mittel 1—6	Mittel 7—9
REICHERT-MEISSL'sches Verf. . . .	29,44	26,99
Modifikation Vfs.	30,00	26,61

(Die bei der Analyse einer Probe, vgl. 1—6, erhaltenen Werte zeigen Differenzen von 1,5! D. Ref.) (Chem.-Ztg. 18. 204—6. Wiesbaden. SCHMITT's Lab.) HEEELM.

W. Hofmeister, *Untersuchungen betreffs des Wassergehaltes der Butter.* Sog. „Bauernbutter", meist dem Handbetrieb (39 Proben) entstammend und von ostpreufsischen Gütern, schwankte in ihrem Wassergehalte zwischen 12,90—22,40%; eine Probe hatte einen 41,36% betragenden Wassergehalt. 17 Proben sind mit über 15% W., 4 mit 20% W. befunden worden. Der durchschnittliche Wassergehalt betrug 15,9%. 10 Butterproben von Maschinenbetrieben bewegten sich zwischen 11,08% u. 16,47% Wassergehalt, im Mittel 13,55%. Insgesamt lag demnach der letztere bei allen 39 Proben zwischen 11,08—41,36, bezw. 22,40%; das Mittel beträgt, die 41,36%ige Butter ausgeschlossen, 15,3%. Die Bedeutung des Ergebnisses von Einzelproben gegenüber von Mittelzahlen, die thatsächlich für die Beurteilung nicht ausschlaggebend sind, tritt hier recht deutlich hervor. (Georgine 1893. Nr. 52; Milch-Ztg. **23**. 53. Landw. Vers.-Stat. Insterburg.) PROSKAUER.

M. Mansfeld, *Über die Verwendung des Zeiss'schen Butterrefraktometers zur Untersuchung der Fette.* Die Firma ZEISS in Jena hat ein sogen. *Butterrefraktometer* konstruiert, das vor den Oleorefraktometer von AMAGAT u. FERD. JEAN den Vorzug der Billigkeit besitzt. Der Apparat, der unter Mitwirkung von R. WOLLNY entstanden ist, besteht im wesentlichen aus den beiden Prismen, zwischen denen einige Tropfen des flüssigen oder geschmolzenen Fettes aufgebracht, und die durch Bajonnetverschluſs zusammengedrückt werden. Die Prismen sind von einer Heizvorrichtung umgeben, die von W. durchströmt wird, dessen Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer abgelesen werden kann. Durch einen Spiegel gelangt der Lichtstrahl (Tages- oder Lampenlicht) zu den Prismen, erleidet hier je nach der Natur des dazwischen befindlichen Fettes eine verschiedene Ablenkung, wodurch die Grenzlinie der totalen Reflexion eine Verschiebung erleidet, deren Lage an einer in 100 Teile geteilten Mikrometerskala mittels eines Okulars abgelesen wird. Gleichzeitig beobachtet man das Aussehen des Randes der Grenzlinie, der vermöge der Herstellungsweise der Prismen für Butter oder Fette gleichen Lichtbrechungsvermögens ungefärbt, bei solchen gröſserer Dispersion blau, bei geringerer jedoch rotgelb erscheint.

Die Ablesung kann bei einer beliebigen Temperatur, bei der das Fett flüssig ist, erfolgen; Vf. hat alle Zahlen bei festen Fetten auf 40°, bei Ölen auf 25° reduziert. Die Ablenkung fällt mit der Temperatur, und zwar pro 1° C.:

für Butter um . . .	0,53 Skalenteile	für Olivenöl um . . .	0,75 Skalenteile
für Margarine um . .	0,52 „	für Sesamöl um . . .	0,88 „
für Schweinefett um .	0,57 „	für Baumwollsamenöl um	0,58 „
für Rindstalg um . .	0,55 „		
für Kakaobutter um .	0,50 „		

Zur Unters. gelangte stets das geschmolzene und filtrierte Butterfett.

Ergebnisse:

Naturbutter	41,6—44,4	Refraktion	bei 40°	Olivenöl	62,4	Refraktion	bei 25°
Margarine	48,6—49,2	„	bei 40°	Erdnuſsöl	66,4	„	bei 25°
Schweinefett	50 —51	„	bei 40°	Sesamöl	67,6	„	bei 25°
Rindstalg	49	„	bei 40°	Rüböl	68	„	bei 25°
Pferdefett	53,7	„	bei 40°	Cottonöl	68,5	„	bei 25°
Kokosfett	35,5			Mohnöl	74,5	„	bei 25°
Kakaofett	46,5						

Ein Zusammenhang zwischen der Menge der flüchtigen Fettsäuren (REICHERT-MEISSL'schen Zahl) und der Refraktion ist nicht nachweisbar, dagegen erhöht mit steigender Jodzahl die Refraktion der Öle.

Der Apparat eignet sich zur raschen Erkennung der unzweifelhaft echten Proben bei Massenuntersuchungen von Butter, Schweinefett, Olivenöl etc. In 1 Stunde lassen

sich bequem 20 Ablesungen vornehmen, wenn die filtrierten Fettproben vorliegen, und die vorsichtigen Proben (bei Butter und Refraktion >44 bei 40°) zur weiteren chemischen Unters. auswählen. Es liegt also in dem Apparate ein sehr brauchbares Orientierungsmittel vor, das die Nahrungsmittelkontrolle ungemein erleichtert. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 68—72. [3. 4/8*. 1893. Lindau.] Wien.) HEFELM.

L. Zimmermann, *Über die Bestimmung des Phenols nach Chandelon.* RUMPF hat gezeigt (92. I. 344), daſs LANDOLT's titrimetrisches Tribromphenolverf. keine richtigen Resultate liefert, weil 1. der Tribromphenol-Nd. eine wechselnde u. komplexe Zus. zeigt. (Der Nd. ist ein Gemisch von 58—89 % Tribromphenol mit einem diesem ähnlichen, der KJ-Stärke gegenüber inaktiven Körper u. einem bisher unbekannten Farbstoff), u. 2. weil Tribromphenol teilweise l. ist in dem Rk.-Gemisch. Die Verss. Vfs beziehen sich auf das Verf. CHANDELON's, der Br durch KOBr ersetzt hat. An Stelle der KJ-Stärkelsg. verwendet Vf. nach FRESENIUS hergestelltes KJ-Stärkepapier. Als Versuchsobjekt diente synthet. wasserfreies Phenol vom F. 40°, von dem sich 8,5 Tle. in 100 Tln. W. lösten. Von $^1/_{500}$ Verd. wurde bis $^1/_{5000}$ Verd. fortgeschritten. Bei geringeren Verd. als 1 zu 500 sind die Resultate völlig exakt, bei stärkeren Verdd. erhält man stets zu niedrige Resultate. Der Fehler wächst mit dem Grade der Verd. der Phenollsg. u. läſst sich graphisch darst. durch einen zur Vertikalaxe aufsteigenden Parabelbogen, wenn man auf der Horizontalaxe die Verdünnungen aufträgt. Für praktische Zwecke genügt es, sich bei Anwendung von 20 ccm KOBr-Lsg. nachstehender Korrektionstabelle zu bedienen, die grössere Fehler wie 0.2—0.3 % vermeiden läſst.

Beobachtete ccm Phenollsg.	Korrektur in ccm Phenollsg.	Beobachtete ccm Phenollsg.	Korrektur in ccm Phenollsg.	Beobachtete ccm Phenollsg.	Korrektur in ccm Phenollsg.	Beobachtete ccm Phenollsg.	Korrektur in ccm Phenollsg.	Beobachtete ccm Phenollsg.	Korrektur in ccm Phenollsg.
10	0,1	26	0,8	42	2,1	58	4,2	74	7,2
11	0,1	27	0,8	43	2,2	59	4,4	75	7,4
12	0,2	28	0,9	44	2,3	60	4,5	76	7,6
13	0,2	29	1	45	2,5	61	4,7	77	7,9
14	0,2	30	1	46	2,6	62	4,9	78	8,1
15	0,3	31	1,1	47	2,7	63	5,1	79	8,4
16	0,3	32	1,2	48	2,8	64	5,3	80	8,6
17	0,3	33	1,3	49	2,9	65	5,4	81	8,8
18	0,4	34	1,4	50	3,1	66	5,6	82	9
19	0,4	35	1,5	51	3,2	67	5,7	83	9,3
20	0,4	36	1,6	52	3,4	68	5,9	84	9,6
21	0,5	37	1,65	53	3,5	69	6,1	85	9,8
22	0,5	38	1,7	54	3,6	70	6,3	86	10
23	0,6	39	1,8	55	3,7	71	6,6	87	10,3
24	0,65	40	1,9	56	3,9	72	6,8	88	10,6
25	0,7	41	2,0	57	4	73	7	89	10,9

Die Korrektur ist dem Verbrauch an Phenollsg. zuzuzählen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 105—10.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

R. Jones, *Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers.* Die Erfahrungen, welche hier mitgeteilt werden, beziehen sich speziell auf Altonaer Elbwasser, lassen sich deshalb auch zum Teil, wie Vf. selber betont, nicht ohne weiteres verallgemeinern. — Ätzkalk und Ätznatron sind mit Vorsicht anzuwendende Mittel, welche die sorgsame

Überwachung des Dampfkessels durch einen Chemiker erfordert. Den hohen Wert eines häufigen Abblasens lassen die mitgeteilten Kesselwasseranalysen, welche Monate lang systematisch durgeführt wurden, deutlich erkennen. Der Mehraufwand an Kohlen ist dabei nicht wesentlich und kommt jedenfalls der Gefahr gegenüber, welche das Kochen einer konz. Salzlauge für den Kessel mit sich bringen kann, nicht in Betracht. Die Kenntnis des Konzentrationsgrades ist von gröfster Wichtigkeit. Ein annäherndes Bild davon erhält man, speziell beim Elbwasser, durch eine Chlorbestimmung, da eine grofse Anzahl von Verss. gezeigt hat, dafs das Chlor konstant 30—40% des Abdampfungsrückstandes ausmacht. Ausgezeichnete Erfolge sind von Feld in Höningen a. Rh. bei der Reinigung eines an Dicarbonaten und Magnesiasalzen reichen Speisewassers mittels eines Gemisches von Ätzkalk und kohlensaurem Baryt gemacht worden. Für die Reinigung des Elbwassers wird nach Ansicht des Vfs. die Soda dem kohlensauren Baryt vorzuziehen sein. (Z. angew. Ch. 1894. 75—79. 1/2.) Meyer.

E. Böttinger, *Über den Anflug der Backsteine.* Nach Hecht (Chem.-Ztg.; Rep. **18**. 11) soll das Erblinden von Töpferglasuren durch Auswittern von Glasgalle (wesentlich Natriumsulfat) hervorgerufen werden, und soll es zur Beseitigung dieses Übelstandes von Vorteil sein, den Schwefel der Kohlen durch richtiges Leiten der Verbrennung in unschädliche schweflige S. überzuführen. Vf. fand in Öfen, welche mit stark S-haltigen Kohlen geheizt wurden, an den gebrannten Klinkern teilweise einen weifslichen Anflug, der S enthielt und in dem das Verhältnis $R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2{,}37$ u. $1 : 2{,}31$ war, während in den verarbeiteten feuerfesten Thonen das Verhältnis $1 : 4{,}68$ war. Er glaubt, die Ursache dieser Erscheinung in der Einw. gebildeter Schwefels. suchen zu sollen. (Chem.-Ztg. **18**. 135. 31/1.) Muhlert.

Ludwig Kloz, *Der Pyritic Smelting Prozefs.* Auch Vf. hält es für unmöglich (vgl. Hering, S. 243), dafs bei dem Pyritic Smelting Prozefs die ganze zur Unterhaltung desselben nötige Wärmemenge nur durch die Verbrennung des Schwefels der Kiese geliefert werde. Diese theoretisch leicht zu beweisende Ansicht wird auch durch die Praxis bestätigt, da in der That der Beschickung 9—12% Koks zugesetzt werden. Übrigens bezweckt der Prozefs nicht, wie Hering (l. c.) annimmt, rebellische Erze, wie Goldquarz etc., auf einen Stein zu verschmelzen, sondern umgekehrt, silber- oder goldhaltige Pyrite mit so viel Goldquarzen, Dürrerzen (dry ores) und kalkhaltigen Erzen zusammen zu schmelzen, dafs sich eine Schlacke bilden kann, und die Edelmetalle sich in einem Stein ansammeln. Dazu kommt die Ausnutzung der durch das Verbrennen der Pyrite erzeugten Wärme. (Chem.-Ztg. **18**. 134—35. 31/1.) Muhlert.

J. W. Langley, *Die Anwendung der Elektrolyse in technischen chemischen Prozessen.* Die Hauptverwendung in der chemischen Industrie findet der elektrische Strom bisher zur Raffinierung von Kupfer und zur Gewinnung von Aluminium. Die theoretischen u. praktischen Grundlagen des letzteren Verfs. werden besprochen. Daneben wird die Elektrizität auch zur Raffinierung von Silber benutzt, indem als Elektrolyt eine verd. HNO_3 dient, die von Chlor und H_2SO_4 fast völlig frei ist. Durch sorgfältige Regulierung der elektromotorischen Kraft gelingt es, nur Silber aus der Anode in Lsg. zu bringen und in absolut reinem Zustande an der Kathode auszuscheiden, während Kupfer, Wismut, Blei und Gold, deren elektromotorische Kraft gegen HNO_3 gröfser ist als die des Silbers, ungelöst bleiben. Der elektrolytischen Gewinnung von Ätznatron steht als Hauptschwierigkeit das Fehlen einer nicht angreifbaren, nicht zu teuren Anode gegenüber. Sehr erfolgreiche Verwendung findet elektrolysiertes Seewasser an Stelle von Chlorkalk zur Desinfektion städtischer Abwässer. (Worlds Congress of Chemists. Chicago [25/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **16**. 49—56.) Bodländer.

C. Scheibler, *Zur Geschichte der Melassentzuckerung mittels Strontian.* Vf.

nimmt gegenüber einer Aufserung von D. Cunze die Erfindung des Strontianverfs., welche ihm durch DRP. 15 385 und 22 000 geschützt wurde, für sich in Anspruch. (Z. angew. Ch. 1894. 86. 1/2.) Meyer.

D. Cunze, *Zur Geschichte der Melasseentzuckerung mittels Strontian.* Diese Entgegnung zu Scheibler's Ausführungen (s. vorig. Ref.) bietet ebensowenig ein sachliches Interesse, wie der Angriff, gegen den sie sich wendet. (Z. angew. Ch. 1894. 86—88. 1/2.) Meyer.

H. und A. Malbot, *Über die Bildung von Mannit im Wein.* Mannit wurde von verschiedenen Forschern in vergorenen Getränken beobachtet, und zwar in vergorenem Zwiebelsaft, im Apfelwein (Cider) im Feigenwein und endlich in authentischem Traubenwein. Es ist gelungen, aus frischen Feigen mannitfreien Wein zu erzeugen. Beim Vorkommen von Mannit im Traubenwein sind zwei Fälle zu unterscheiden. 1. Der Wein kann Mannit enthalten, ohne umgeschlagen zu sein; in diesem Falle kann der Wein ausgezeichnet sein und ist — falls er keine Glucose mehr enthält — leicht zu konservieren. 2. Der Wein enthält Mannit und ist umgeschlagen, dann ist der Wein schlecht, aber nicht infolge der Anwesenheit von Mannit, sondern wegen der Säuren, die ihn in diesem Falle begleiten. Demnach ist der Mannit weder ein Charakteristikum der Fälschung, noch der Krankheit eines Weines. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **11**. 87—89. 22/12. 93.) Fromm.

Aubry, *Einiges über die Zusammensetzung des Hopfens und das Verhalten des Hopfens zur Würze.* Analysen 1890er Hopfen führten zu folgenden Resultaten:

Herkunft des Hopfens	Wasser Prozente	Alkoholextrakt In Prozenten der Trockensubstanz	Wasserextrakt In Prozenten der Trockensubstanz
Auer-Land	7,26	42,44	10,98
Auschaer Rot	6,17	40,87	11,72
Saazer Bezirk	6,25	46,65	10,20
Spalter-Land, schwere Lage	5,28	44,09	13,96
Stadt Weil (Württemberg)	4,21	43,26	13,20
Saaz	6,79	43,06	13,86
Elsässer	7,30	43,29	13,88
Aischgründer	6,24	41,66	14,72

Der Alkohol- und Wasserextrakt haben für die Beurteilung des Hopfens wenig Wert. Vom Saazer u. Elsässer Hopfen wurden deshalb die folgenden Bestimmungen noch ausgeführt:

	In PAe. l.	Gerbsäure im mit PAe. extrahierten Hopfen	Gerbsäure im nicht extrahierten Hopfen	N-Gehalt des gesamten Hopfens	N-Gehalt des extrahierten Hopfens
Elsässer	26,70%	3,66%	3,72%	2,44%	2,25%
Saazer	29,06 „	3,99 „	4,06 „	2,33 „	2,35 „

Im Wasserauszug waren beim Elsässer Hopfen 0,72%, beim Saazer 0,86% N enthalten. Alle Zahlen beziehen sich auf Hopfen-Trockensubstanz. Der in PAe. l. Teil des Hopfens besitzt nur wenig Gerbsäure; es müfste also die Gerbsäurewirkung des Hopfens hauptsächlich auch im entharzten Zustande eintreten. Ferner gehen vom Hopfen nur wenig N-haltige Bestandteile in die wss. Lsg. über, weshalb diese wohl keine oder nur eine geringe Bedeutung in der Würze erlangen werden. Vf.

hat demnach experimentell festgestellt, wie sich die beiden Hopfensorten zu ein und derselben Würze im normalen Zustande und entharzt verhalten. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben.

Analysen 1891er Hopfen hatten folgende Resultate geliefert:

	Wassergehalt Prozente	Alkohol-extrakt	Bzl.-Extrakt	Wss. Lsg. des mit A. extrah. Hopfens	Gesamt-N	Proteïne	In W. l. N	In Wasser l. Proteïne	Gerbsäure	Harz	Wss. Extrakt
		In Prozenten der Hopfentrockensubstanz									
Posener	8,08	45,50	30,10	14,29	2,11	13,19	0,69	4,31	5,39	19,5	25,88
Saazer	8,29	46,21	33,09	16,28	2,35	14,69	0,75	4,69	5,84	19,2	27,04
Spalter-Stadt . .	8,48	48,76	33,27	13,79	2,05	12,81	0,73	4,56	5,31	22,2	26,55
Württemberg . .	9,26	49,57	36,19	12,09	1,96	12,25	0,64	4,00	4,37	26,1	23,47
Marktware . . .	7,51	43,48	32,64	14,59	2,09	13,06	0,63	3,94	4,89	21,6	22,49
Wolnzacher . .	8,17	47,62	34,52	13,63	2,13	13,31	0,69	4,31	4,89	24,3	23,30
Altmarker . . .	8,72	39,07	26,41	15,79	2,47	15,44	0,73	4,56	4,40	17,9	21,14
Englischer . . .	7,63	41,39	27,45	11,15	2,75	17,19	0,81	5,06	4,43	15,6	25,76
Ordinärer Hopfen (Marktware) .	8,35	42,00	30,85	14,52	2,26	14,12	0,75	4,69	4,02	19,8	22,15

Die zweite Frage, deren Beantwortung Vf. experimentell zu beantworten suchte, war: Wie verhalten sich reifer und unreifer Hopfen bei der Bierbereitung. Diese Verss. wurden vornehmlich mit Saazer und mit ordinärem Hopfen ausgeführt. Der Zuckergehalt der Würzen wurde durch das Kochen mit Hopfen nicht alteriert, der N-Gehalt im Extrakt, u. zwar sowohl der Gesamt-N-Gehalt, als auch der Eiweifs-N durch den geringeren Hopfen nur geringfügiger mehr gefällt, als durch den Saazer. Die Qualität des Hopfens hatte ferner auf den Vergärungsgrad nicht eingewirkt, das Verhalten der Biere ist ziemlich das nämliche, nur hatte das mit dem ordinären Hopfen bereitete einen feurigeren, aber rauheren Geschmack. Die mit extrahiertem Hopfen versetzten Würzen schäumen beim Kochen stark auf, geben nach dem Kochen feine klare Würzen, während die mit nicht extrahiertem Hopfen gekochten Würzen eine schillernde Fl. liefern. Vf. teilt die Zus. mehrerer unter verschiedenen Bedingungen mit Hopfen gekochter Würzen mit.

Ein russischer Hopfen, 1891er Ernte, besafs.

Feuchtigkeit	Benzolextr.	A.-Extr.	Wss. Extr.	Gerbsäure	Gesamt-N	Proteïnstoffe
9,38%	31,06	49,66	28,80	5,33	2,46	15,37

in Prozenten der Trockensubstanz. (Z. ges. Brauw. **17**. 1—2. 9—10. 17—18. Wiss. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

R. Prior und **A. Wiegmann**, *Über die im Karamelmalze enthaltenen Umwandlungsprodukte der Stärke.* 1 kg feingeschrotetes Karamelmalz wurde mit 80%ig. A. ausgekocht. Im alkoh. Auszuge befanden sich Invertzucker, Maltose, Isomaltose u. geringe Mengen Achrodextrin, im wss. Auszuge vorwiegend Amylodextrin, Erythrodextrin, Achrodextrin, Rohrzucker, geringe Mengen von Maltose und Isomaltose, im unl. Teile des wss. Auszuges Stärke, Amylodextrin. Die Zus. des wss. Extraktes von Karamelmalz ist ungefähr die folgende: 4,24% Rohrzucker, 19,07% Maltose und Invertzucker, 22,57% Isomaltose, 54,12% Dextrine, Rostprodukte etc. Im Anschlufs an diese Ergebnisse kommen Vff. nochmals auf den sogen. „isomaltosereichen Malzauszug" des Handels zu sprechen (**92**. II. 142) und vergleichen die Analysen dieser

Auszüge mit der des im Laboratorium bereiteten Extraktes. 100 Teile wasserfreies Extrakt enthalten:

	Im Lab. bereiteter Karamelauszug	Heller isomaltosereicher Auszug	Dunkler isomaltosereicher Auszug
Leicht vergärbarer Zucker	19,07%	50,15%	47,49%
Schwer vergärbarer Zucker (Isomaltose)	22,57 „	17,12 „	16,23 „

Der im Handel befindliche „isomaltosereiche Malzauszug" ist kein einfaches was. Extrakt aus Karamelfarbmalz, sondern hierin hat bereits eine Einw. von Diastase auf die im Farbmalze enthaltenen Kohlehydrate stattgefunden; daher kann der „isomaltosereiche Malzauszug" nur als eine aus Karamelmalz durch Vermaischen erhaltene eingedickte, ungehopfte Malzwürze betrachtet werden. Die in den Anpreisungen enthaltenen Angaben in bezug auf hohen Isomaltosegehalt sind falsch und bezwecken weiter nichts, als unter mifsbräuchlicher Benutzung einer wertvollen wissenschaftlichen Erfindung ein unnützes, teures und noch dazu in seiner Anwendung der darin enthaltenen wilden Hefen, Bakterien etc. wegen höchst gefährliches Präparat an den Mann zu bringen. (Bayer. Brauer. J. 1893. III. 518; Z. ges. Brauw. **17**. 40—41. Februar.) PROSKAUER.

A. Rosenstiehl, *Über die Natur der Kräfte, welche in der Färberei zur Wirkung kommen.* Die chemische und die mechanische Theorie des Färbens schliefsen sich nicht aus. Die Kunst des Färbers ist, ein Gewebe mit einer fest anhaftenden Schicht einer färbenden Substanz zu bedecken, die zuweilen eine chemische Verbindung eines Teiles der Faser mit dem Farbstoff ist. In dem letzteren Falle ist die Adhäsion der gefärbten Substanz mit dem ungefärbten Rest der Faser durch den natürlichen Zusammenhang des Gewebes gegeben. Ein geeignetes Beispiel bietet ein Stück Silber, welches im H_2S-Strome geschwärzt ist. Die schwarze Substanz hat zweifellos konstante chemische Zus., wiewohl es nicht gelingt, Teile von der Oberfläche abzukratzen, deren Analyse einfache Proportionen ergiebt, weil das unveränderte Silber mechanisch mit dem Schwefelsilber fest verbunden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 44—48.) BODLÄNDER.

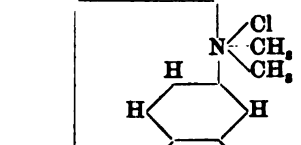
E. Grandmougin, *Übersicht der in den letzten Jahren in der Färbereiindustrie gemachten Fortschritte.* (Forts. zu S. 446). III. Bleicherei. — *A. Baumwolle.* Das Bleichen derselben wird jetzt auch in dem Mather-Platt'schen Dämpfapparat ausgeführt. Die Versuche, mit Wasserstoffsuperoxyd zu bleichen, haben kein praktisches Interesse gewonnen, ebenso wenig der Vorschlag, KASSNER's Ferricyankalium in alk. Lg. anzuwenden. Für gewisse Fälle dürfte vielleicht das Verf. von MAHIEU und MEIER, welche bei der Bleiche etwas Bzn. zusetzen, vorteilhaft sein. Die elektrische Bleiche befindet sich noch im Stadium der Versuche. — *B. Wolle.* Neu ist hier die Anwendung des Natriumsuperoxyds. Dasselbe wird wegen seiner grofsen Alkalinität nicht als solches, sondern in Verbindung mit Magnesiumsulfat angewandt, so dafs man also eigentlich mit Magnesiumsuperoxyd arbeitet. Das Verfahren ist billig und einfach und rasch auszuführen, aber die Wolle bekommt einen sehr harten Griff und wird bei dem späteren Chloren gelb. — *C. Seide.* Das Natriumsuperoxyd dürfte hier vielleicht für die Tussah-Seide Bedeutung gewinnen. Auch Wasserstoffsuperoxyd wird angewandt. Für gelbe und grüne Nüancen genügt nach CLEVE eine Behandlung mit übermangans. Kali und schwefliger S. — *D. Andere Gespinnstfasern.* Für Leinen ist die Rasenbleiche noch immer unumgänglich. Hier dürfte aber, wie auch für Jute und Hanf die elektrolytische Bleiche eine Zukunft haben.

IV. Druckerei. *A. Baumwolle.* In machinellen Einrichtungen sind keine epochemachenden Fortschritte zu verzeichnen. Ein Schmerzenskind ist immer die

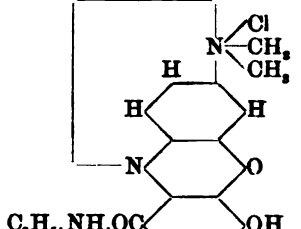
Rakel, da die geringsten physikalischen oder chemischen Korrosionen derselben sich beim Druck in unangenehmster Weise fühlbar machen. Neuerdings ist eine Rakel, welche aus einer Art Aluminiumbronze besteht, der Société Industrielle de Mulhouse vorgelegt. Dieselbe scheint den bisher vorgeschlagenen Kompositionen überlegen zu sein. In der Praxis finden sich nur immer noch die stählernen Rakeln. Zur Ersetzung des Handdrucks ist eine Vorrichtung bestimmt, welche im wesentlichen aus einer über den Drucktisch laufenden Walze besteht, der die Farbe durch ein endloses Tuch zugeführt wird. Für unl. Farben werden eine Reihe lösender Mittel mit Erfolg angewandt, u. a. Acetin, A., Essigs., Äthylweins und Disulfit. Eine der wichtigsten Operationen für die Entwickelung der Druckfarben ist das Dämpfen. Wesentliche Verbesserungen sind hier in den letzten Jahren nicht gemacht. Ein neues Verdickungsmittel ist das Gummi LABICHE. Dasselbe ist indisches Gummi, welches durch eine besondere Behandlung l. gemacht ist. In Beizen ist nicht viel neues zu verzeichnen. Vom Gebrauch der Rhodanüre ist man sehr zurückgekommen. Am beliebtesten sind immer noch die Acetate. Sehr verbreitet haben sich die fetten Beizen, meist in der Form von sulfonierten Ölen. Die Mineralfarben verlieren immer mehr an Bedeutung. Das von ODERNHEIMER erfundene Drucken mit Goldsalzen hat nur theoretisches Interesse. Als Dampffarben kommen nur Beizenfarbstoffe in Betracht. Eine gewisse Rolle auch im Druck spielt das NIETZKY'sche Alizaringelb, weiter werden viel verwendet das sogen. noir réduit, Alizarinblau, Madrasblau, Indulinblau, Thioflavin, Nigrosin etc., nicht zu vergessen das Anilinschwarz. Eine neue Errungenschaft ist die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. Das Paranitranilinrot beginnt das Türkischrot für einzelne Artikel zu verdrängen. Eine Zukunft scheint das Indigosalz von KALLE & Cie. (o—Nitrophenylmilchsäureketon + Disulfit) zu haben. Viele Verff. sind veröffentlicht betr. Türkischrot auf Indigogrund, und ebenso von auf der Faser selbst erzeugten Azofarben. Die Weifsätze für Anilinfarben wird durch Aufdrucken von Natronlauge auf die mit Tannin-Brechweinstein vorgebeizten Stoffe und kurzdauerndes Passieren in den Mather-Platt hervorgebracht. Für Anilinschwarz wird noch immer die PRUDHOMME'sche Reservage angewandt. (Mon. scient. [4.] 8. I. 101—10.) MUHLERT.

P. Caseneuve, *Über Oxindophenolfarbstoffe, welche sich von Gallanilid und vom Gallo-p-toluid ableiten.* Durch Einw. von Gallanilid auf Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entsteht ein olivengrüner Körper, unl. in W. u. Alkalien, welcher aus Anilin umkrystallisiert werden kann. Vf. hält denselben für ein Chinon, I. Durch Einw. von Natriumdisulfit werden die Chinongruppen hydrogenisiert und ein Sulfosäurerest eingeführt, es entsteht so ein lösliches, *bleu gallique*, II., dessen Ammoniaksalz zum Färben benutzt wird.

I.



II.



Mit Gallo-p-toluid entstehen analoge Farbstoffe, die sich in der Färbung vom bleu gallique wenig unterscheiden. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **11**. 85—87. 22/12. 93.) FROMM.

J. M. Eder, *Kallitypie, Similiplatinprozefs.* Das von NICOL angegebene *Kopierverfahren* besteht darin, dafs ein mit einer Mischung von Silberoxalat und Ferrioxalat imprägniertes Papier *„Kallityppapier II“* im Lichte nach den Gleichungen:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2,$$
$$2FeC_2O_4 + Ag_2C_2O_4 = Fe_2(C_2O_4)_3 + 2Ag,$$

unter Ausscheidung von Silber an den belichteten Stellen beeinflufst wird; die Entw. erfolgt durch Kaliumoxalat, welches das Silberoxalat an den belichteten Stellen kräftig reduziert. Ähnlich ist das Verfahren von E. BOIDIN, welcher *„Similiplatinpapier“* darstellt, indem auf Papier Mischungen von Natriumferrioxalat mit Silberoxalat gebracht werden. Hier wird das Bild kräftig durch Einw. heifser Wasserdämpfe hervorgerufen. Beide Prozesse sind ganz analog dem bei der Platinotypie eintretenden photochemischen Vorgang:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2,$$
$$6FeC_2O_4 + 3K_2PtCl_4 = 2Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 6KCl + 3Pt.$$

In beiden Fällen befördern die kräftig reduzierenden Alkalioxalate den Eintritt der sekundären Reduktion des Metalles. (Photogr. Corresp. 1892; DINGL. Pol. J. **291**. 95—96.) BODLÄNDER.

E. Valenta, *Versuche über den praktischen Wert des Similiplatinpapiers und Nicol's Kallityppapier.* Das *Similiplatinpapier von Boidin* (vgl. vorst. Ref.) wird unter einem Negativ so lange belichtet, bis die tiefsten Schatten rotviolett erscheinen, und wird dann der Einw. von Wasserdämpfen ausgesetzt. Fixiert wird mit einer Lsg. aus 1000 g W., 80 g Fixiernatron und 20—40 ccm 1%ige Goldchloridlsg. Die Bilder sind blauschwarz und erreichen bezüglich Wärme des Tones, sowie Wiedergabe der Halbtöne das Platinpapier nicht im entferntesten. Das *Kallityppapier* Nr. 2 wird etwa 2 Stunden in der Sonne kopiert und, wenn die Bildumrisse schwach sichtbar sind, entwickelt, für schwarze Töne mit einer Lsg. aus 30 g Seignettesalz, 22 g Borax, 300 g W., 12—15 Tropfen Kaliumdichromatlsg. (1 : 24), für Purpurtöne mit einer Lsg. aus 60 g Seignettesalz, 7 g Borax, 300 g W., 10—12 Tropfen Kaliumdichromatlsg. Kaliumdichromatlsg. vermehrt die Kontraste. Die Entwickelung dauert 30 Minuten. Fixiert wird zweimal hintereinander je 10 Minuten in verd. NH_3 (1:20). Die erhaltenen Kopien lassen manches zu wünschen übrig. (Photogr. Corresp. 1892; DINGL Pol. J. **291**. 96.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Neue Entwickler für Eisenchloridbilder.* Zeichenpapier, das mit einer wss. Lsg. von Eisenchlorid getränkt und unter einem Diapositiv belichtet worden ist, wird an den belichteten Stellen infolge Reduktion des Chlorids zu Chlorür farblos. Die Entwickelungsmethoden beruhen auf dem verschiedenen Verhalten beider Verbb. gegen Entwickler. *Salzsaures Paramidophenol* und *Hydrochinon* färben die unbelichteten Teile des Chloreisenbildes blauschwarz, während die belichteten Teile farblos bleiben. Wasser, das zum Fixieren benutzt wird, löst das Chlorür u. greift die blauschwarze Eisentinte nicht an. *Diamidophenol* giebt eine intensiv rote Färbung mit Eisenchlorid, während das an den belichteten Stellen entstandene Chlorür farblos bleibt. Die Rk. läfst sich praktisch nicht verwerten, weil der rote Farbstoff in W. löslich ist. Dasselbe gilt für die durch *Rhodanide* hervorgerufenen Bilder. *Ammoniummolybdat* giebt mit Eisenchlorür eine tiefbraune Färbung, mit Eisenchlorid einen weifsen Nd. Beim Fixieren durch W. wird der braune Farbstoff von den belichteten Stellen gelöst und auf den nicht belichteten fixiert, so dafs sich das Bild umkehrt. Andererseits giebt *Fluoresceïn* mit Eisenchlorid einen in W. unl. rotschwarzen Nd., der am Papier nicht festhaftet und von den belichteten Stellen, die mit Fluoresceïn

direkt keine Färbung geben, fixiert wird, so daſs man unter einem Negativ ein rotbraunes Positiv erhält. *Methylviolett* färbt die unbelichteten Stellen schwächer violett als die belichteten, aber doch zu stark, als daſs ein gutes Bild erhalten werden könnte. *Ammoniumvanadat* giebt nur mit Chlorür, nicht aber mit Chlorid einen olivgrünen Nd. (Phot. Arch. **35**. 33—34. 1/2.) BODLÄNDER.

D. Gibertini und **A. Piccinini**, *Analysen der natürlichen brennbaren Gase von Torre und Salsomaggiore.* An manchen Orten der Appenninen u. namentlich in der Umgegend von Parma und Piacenza findet man Salzquellen, deren W. mit gröſseren oder geringeren Mengen von Petroleum vermischt ist. Sehr häufig treten auch aus diesen Quellen oder aus Erdspalten brennbare Gase, manchmal fortwährend, manchmal bloſs zeitweise, die an manchen Orten eine so beträchtliche Stärke erreichen, daſs sie industriell verwertet werden können. Vff. haben das Gas von zwei solcher Örtlichkeiten, Torre und Salsomaggiore, untersucht. Bei Torre liegt die Gasquelle auf einem 250 m hohen Berge, das Gas entweicht dort aus kleinen mit Schlamm gefüllten Kratern, in denen der Schlamm fortwährend durch das strömende Gas in Bewegung gehalten wird. Bei Salsomaggiore fängt man das Gas auf und benutzt es zur Beleuchtung u. Heizung. Die Zus. des Gases war in Volumteilen folgende:

	Torre.	Salsomaggiore.
Kohlensäure	4,25	2,95
Nicht gesättigte KW-stoffe .	0,05	0,44
Sauerstoff	0,90	0,79
Kohlenoxyd	0,12	0,34
Stickstoff	3,20	4,96
Methan	91,49	90,78
	100,00	100,00.

(Gaz. chim. ital. **23**. II. 559—76. 15/1. Parma.) SACHSSE.

Hundeshagen und **Philip**, *Zur Kenntnis des Dowsongases.* Die Unters. der Abwässer eines mit englischem Anthracit betriebenen Dowsongenerators mittlerer Gröſse ergab deren vollkommene Ungefährlichkeit für die Fischzucht, da schon eine Verdünnung mit nur 3—5 Teilen gewöhnlichem W. genügte, um die giftige Wirkung so weit abzuschwächen, daſs die meisten Fische ein mehrtägiges Verweilen in dem verd. Gemische aushielten, ohne merklich affiziert zu werden. — Es werden ausführliche Analysen der Wässer vom Überlauf a. der Vorlage, b. des Skrubbers und c. des Wassers mitgeteilt. Auſserdem wurden die teerigen Abscheidungen aus den Generatorgasleitungen untersucht. Ihre prozentische Zus. im lufttrockenen Zustande ist etwa die folgende:

	A.	B.		A.	B.
Wasser	11,0	12,0	Mineralstoffe	4,0	7,5
Feste Kohlenwasserstoffe .	54,0	44,0	NH_4Cl (Spur NH_4J) . . .	4,5	4,0
Ölige Kohlenwasserstoffe .	12,0	10,0	$(NH_4)_2SO_4$	Spur	0,4
Asphaltartige Stoffe . . .	10,0	15,0	$(NH_4)_2CO_3$	Spuren	
Phenole, organ. Basen etc.	Spuren		S	2,0	3,0
Kohlige Substanz . . .	2,0	3,0	As_2S_3	Spur	0,4

(A. Gelbbraune Masse aus der Bohrung eines Absperrhahnes; B. Braune Masse aus einem Regulierventil.) (Z. angew. Ch. 1894. 80—81. 1/2. Stuttgart.) MEYER.

Schluſs der Redaktion: den 20. Februar 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 11. 14. März.

Apparate.

Ewald Sauer, *Eine neue Form des Luftbades.* Das von dem Vf. angegebene, von KÄHLER und MARTINI in Berlin hergestellte Luftbad ist bereits früher von MAX KÄHLER (93. II. 4) beschrieben worden. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 31—33.) BODL.

H. N. Warren, *Eine elektrische Gebläselampe* (Fig. 42). Die Gebläselampe wird elektrisch genannt, weil zu ihrer Speisung elektrolytisches Knallgas dient. Dasselbe entwickelt sich in dem U-Rohr *AA* an den Elektroden *BB* aus angesäuertem W. Die entwickelten Gase mischen sich in der über dem U-Rohr befindlichen Lampe wie gewöhnlich. Durch Regulierung der Stromstärke kann man jede gewünschte Größe der Flamme herstellen. Eine ähnliche Konstruktion in größerem Maßstabe kann als automatischer Ofen dienen. (Chem. News 69. 27. 19/1. Liverpool.) BODL.

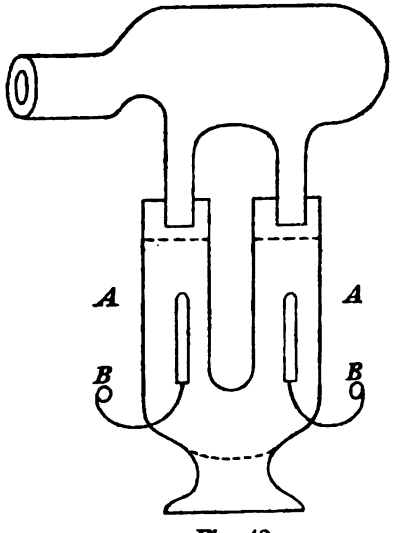


Fig. 42.

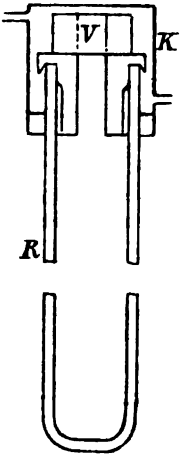


Fig. 43.

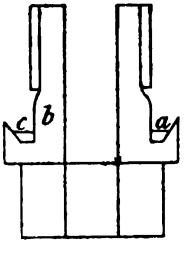


Fig. 44.

Karl Ullmann, *Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren.* Die gläsernen Einschmelzröhren leiden bekanntlich an dem Fehler, leicht durch inneren Druck zu explodieren. Um diesen Nachteil zu überwinden, hat Vf. versucht, das Glasrohr während des Erhitzens einem äußeren Drucke zu unterwerfen. Ist der äußere Druck größer, wie der innere, so wird das Glasrohr nicht explodieren, ist der äußere gleich oder kleiner, wie der innere Druck, so hat die Wandung keinen oder nur die Differenz des inneren und äußeren Druckes auszuhalten.

Vf. benutzt MANNESMANN'sche Stahlröhren, die auf 600 Atm. geprüft sind (Fig. 43). In die Röhre *R* giebt man 40—70 ccm Ä., trockenes Bzn. oder eine andere, Glas nicht angreifende, passende Fl., und alsdann das wie gewöhnlich gefüllte und zugeschm. Druckrohr. Auf das Mannesmannrohr paſst die Verschraubung V. Der Verschluſs wird wie folgt abgedichtet: Der Verschluſskopf wird umgekehrt hingestellt (Fig. 44). In die Rinne *a* wird geschmolzenes Pb gegossen, so daſs ein geschlossener Pb-Ring entsteht, der die Rinne ca. zur Hälfte ausfüllt. Alsdann schraubt man mit Hilfe von Schraubstock und Schraubschlüssel den etwas geölten Verschluſs

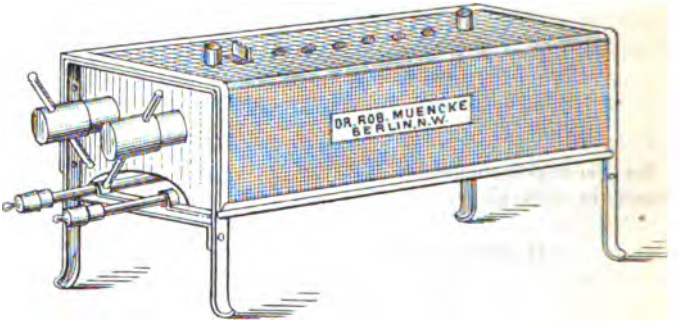


Fig. 45.

kräftig auf die Röhre. Das Pb preſst sich über die Fläche *c* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Gänge der Röhre hinein. Diese Dichtung kann bei Abnutzung leicht erneuert werden. Um die Temperatur von 300° überschreiten zu können (F. 334° für Pb), sind die Röhren auf Vorschlag von G. WALZ mit dem aufschraubbaren Kühler *k* versehen, vor die Kühlung der Pb-Dichtung mit Wasser gestattet.

Resultate:

1. Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_2$ mit Ä. gefüllt, explodiert bei 190° zu Pulver; auſsen 70 ccm Ä., auf 222° erhitzt, bleibt ganz.

2. Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_2$ mit HCl (D. 1,19) gefüllt, explodiert bei 187° zu Pulver; auſsen 75 ccm Ä. und 15 g CaO, bei 220° noch ganz.

3. Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_2$ mit Ä. (20 ccm) gefüllt, explodiert bei 219° zu Pulver; auſsen 70—80 ccm A., auf 239° erhitzt, bleibt ganz.

4. Dickwandiges Kaliglasrohr: 0,5 g Thiocarbanilid und 6 ccm HNO_3 (D. 1,52) explodiert bei 220—225°; auſsen 70—80 ccm Ä. und 15 g CaO $1^1/_2$ Stunde auf 265 bis 270° erhitzt, bleibt ganz.

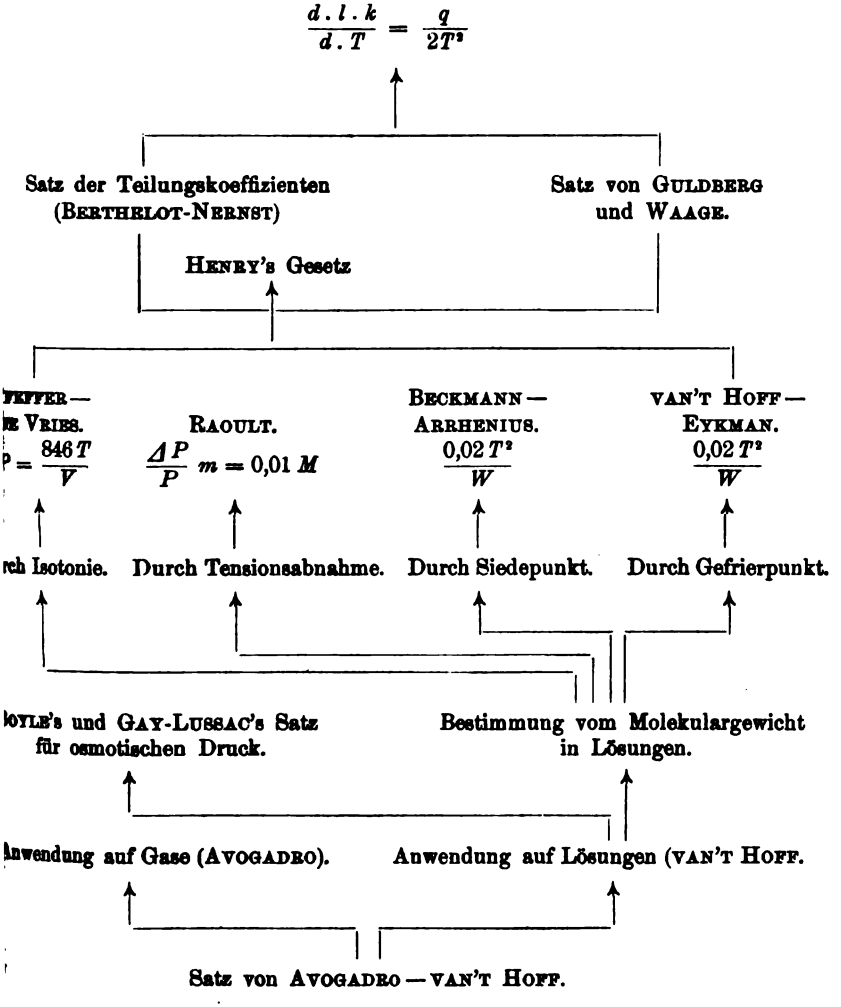
5. Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_2$ mit Ä. gefüllt, bis 260° erhitzt, mit Ätherdampfdruck: bleibt ganz. Nach Abschmelzen der Pb-Dichtung platzte die Röhre.

6. Dünnwandige Glasröhre, $^1/_2$ mit A. gefüllt, eine Stunde auf 270—280° erhitzt; auſsen 60—70 ccm Bzn. und 30—40 ccm W. Die Röhre explodierte nicht, obwohl sie von auſsen durch die Wasserdämpfe so korrodiert war, daſs die Wandstärke nicht mehr 0,5 mm dick war.

Der durch DRP. 68 536 geschützte Apparat ist von Dr. ROBERT MUENCKE in Berlin NW. zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 379—82. 19/2. [29/1.] Frankfurt a/M.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. van't Hoff, *Wie die Theorie der Lösungen entstand.* Der in der deutschen ischen Gesellschaft gehaltene Vortrag giebt eine lebendige Schilderung der Ge- obiger Theorie; besonders anschaulich wird sie bei Betrachtung des nachstehen- Schemas, das ihre Entwicklung aus der VAN'T HOFF—AVOGADRO'schen Regel undament des ganzen Gebäudes deutlich übersehen läfst:



Scheinbare Abweichungen von der Theorie haben bekanntlich durch Aufstellung r Theorie der festen Lösungen und der elektrolytischen Dissociation befriedigende Erklärung gefunden. Vf. schliefst mit einer Darlegung der von s (93. II. 1047) angestellten Versuche über die Verseifung von Äthylacetat durch es W. u. ihre Verwertung zur Berechnung der Dissociation des W. (Ber. Dtsch. m. Ges. 27. 6—19. [8/1.*].) NERNST.

R. Lespieau, *Kryoskopie des Hydrats $H_2SO_4.H_2O$.* Da die Schwefelsäure als Lösungsmittel bei kryoskopischen Verss. die Unbequemlichkeit mit sich bringt, dafs man bei völligem Ausschlufs von W. arbeiten mufs, verwendet Vf. das feste Hydrat $H_2SO_4.H_2O$, F. 8,53°, welches sehr wenig W. anzieht. Es ist praktisch, bei diesen Verss. das Lösungsmittel bis auf 2° unter den F. zu unterkühlen. Vf. erhält bei schwachen Erniedrigungen des F. sehr befriedigende Resultate, bei starken Konzentrationen sind die Erfolge schlecht. Die Konstante K findet Vf. gleich 48, indem er sich der Gleichung bedient, $\frac{M.x}{P} = ax + K$, in welcher M das Molekulargewicht, P das Gewicht der in 100 g gelösten Substanz bedeutet, während x die gefundene Depression anzeigt und a die für den gelösten Körper zu vermittelnde Konstante ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 71—76. 22/12. 93.) FROMM.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Knicke der Hydrattheorie.* Gegenüber MEYERHOFFER (**93**. II. 1076) hält Vf. daran fest, dafs „Knicke" bei Gefrierpunktskurven auch dann auftreten können, wenn der „Bodenkörper" (ausgeschiedenes Eis, Salz oder dergl.) keine Veränderung erleidet; es können nämlich Knicke auch durch Veränderung der Konstitution der Lsg. (Hydratbildung) entstehen, die sich bei jeder physikalischen Eigenschaft (offenbar um so leichter, je ungenauer die Messungen sind! Der Ref.) nachweisen lassen mufsten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 30—31.) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen II.* (Forts. v. S. 135.) Die spezifische Wärme der Lsgg. wurde nach der galvanischen Methode durch Bestimmung der Stromwärme ermittelt; ein Hinweis darauf, wie Vf. sich mit den bekanntlich grofsen Fehlerquellen dieser Methode abgefunden hat, findet sich in der Notiz nicht vor. Die Verdünnungswärme wurde durch Vermischung eines gegebenen Volums Lsg. mit dem gleichen Volum W., sowie auch durch Zusatz einer kleinen Menge Lsg. zu viel W. bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 67—75.) NERNST.

Victor Meyer, *Grundzüge der Stereochemie.* Die Stereochemie gliedert sich: 1. in die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, 2. die Stereoisomerie bei Äthylenderivaten, 3. die Stereoisomerie bei ringförmigen Verbindungen, 4. die Ringschliefsung, 5. die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbb. I. Die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Die Stereochemie (geometrische Chemie, Chemie im Raume) stellt eine weitere Entwicklung der Strukturlehre dar, indem die letztere in den Konstitutionsformeln nur die Reihenfolge der im Molekül mit einander verbundenen Atome bezeichnet, während die erstere in den Konfigurationsformeln ein Bild des räumlichen Baues eines chemischen Moleküls giebt.

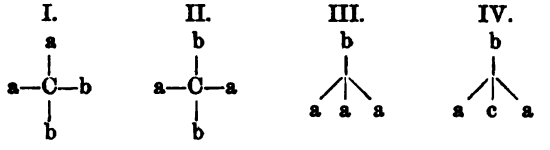
Zur Weiterbildung strukturtheoretischer Anschauungen wurde man durch gewisse Isomeriefälle geführt, für welche die Strukturlehre keine Erklärung zu bieten vermochte. Es giebt z. B. drei verschiedene Milchsäuren derselben Konstitutionsformel, $CH_3—CH.OH—CO_2H$, von welchen die eine die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die zweite nach links dreht, während die dritte inaktiv ist. Ihre Salze zeigen Unterschiede in Krystallform, Löslichkeit u. Krystallwassergehalt, während sie sich chemisch gleich verhalten.

Diese „optische Isomerie" ist für eine grofse Anzahl jener Isomeriefälle charakteristisch, welche sich strukturtheoretisch nicht erklären lassen. Es mufste daher eine Anschauung entwickelt werden, welche sowohl das optische Verhalten als auch die Isomerie jener Substanzen zu deuten gestattete. Ähnliches äufserte PASTEUR gelegentlich der Unterss. über die Weinsäuren, und J. WISLICENUS wies mit Nachdruck darauf hin, „dafs die Thatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären."

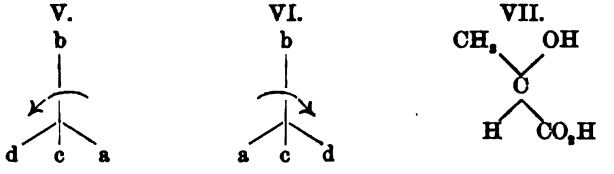
Dieses Problem wurde durch LE BEL u. VAN'T HOFF gelöst, wobei VAN'T HOFF folgende Annahme macht:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierwertig. — 2. Die vier Valenzen des Kohlenstoffs sind unter einander gleich. — 3. Die durch Vermittlung dieser Valenzen mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome u. Atomgruppen können nicht willkürlich ihre Plätze vertauschen. — 4. Die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom, in dessen Eckpunkten sich die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Radikale befinden.

Die ersten drei Annahmen kann man als Fundament der Strukturtheorie als bewiesen annehmen. Hinsichtlich der Berechtigung der vierten Hypothese ergiebt sich folgendes: Lägen sämtliche Valenzen des Kohlenstoffatoms in einer Ebene, so müßte man von einem Körper Ca_2b_2 zwei Isomere (I., II.) erwarten, z. B. bei Methylenjodid, CH_2J_2, was nicht der Fall ist. Sind dagegen die Elemente aaab in den vier Ecken eines Tetraëders verteilt (III.), und wird ein a durch b ersetzt, so kann bei der vollkommen symmetrischen Lage aller drei a zu b ein Körper Ca_3b nur in einer räumlichen Form resultieren.



Auch von dem Typus Ca_2bc ist nur eine Modifikation (IV.) denkbar. Wird jedoch in dieser Verb. eines der beiden a durch ein Atom d ersetzt, so erhält man nicht identische Formelbilder (V. und VI.), welche sich zu einander wie Gegenstand u. Spiegelbild verhalten. Diesem Typus entspricht die Formel der Milchsäure (VII), welche ein Kohlenstoffatom besitzt, das mit vier verschiedenen Elementen u. Gruppen verbunden ist und nach VAN'T HOFF als asymmetrisches Kohlenstoffatom bezeichnet wird.



Diese Asymmetrie des Moleküls erklärt gleichzeitig das Drehungsvermögen, wie analog die Krystallformen optisch aktiver, krystallisierter Körper keine Symmetrieebene besitzen. Es bestehen daher die Sätze: 1. Alle optisch aktiven Körper enthalten ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. 2. Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen können in räumlich verschiedenen Konfigurationen auftreten.

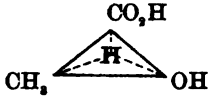
Die Richtigkeit dieser Sätze hat sich bei allen optisch aktiven Substanzen bestätigt. Auf die zweifache Anordnung (Rechtsreihenfolge, Linksreihenfolge) der vier mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen (V., VI.) führt man den Gegensatz der rechts und links drehenden Modifikationen zurück.

Inaktive Modifikationen erhält man, wenn eine Substanz ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom auf künstlichem Wege in eine asymmetrische Verb. verwandelt wird, indem hierbei gleichviele linksdrehende wie rechtsdrehende Moleküle gebildet werden, welche sich zu einem optisch inaktiven Doppelmolekül vereinigen. Es lassen sich demnach von einer Substanz mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom drei Iso-

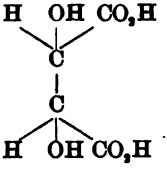
mere voraussehen, zwei aktive und ein inaktives, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergiebt sich daraus, daſs man einerseits durch Vereinigung der beiden aktiven Modifikationen die inaktive Modifikation herstellen, andererseits die inaktive Form in ihre beiden optisch aktiven Komponenten zerlegen kann. Letzteres geschieht nach folgenden drei Spaltungsmethoden: 1. Durch Auskrystallisieren aus W., wobei in wenigen Fällen die inaktive Substanz zerlegt wird. Die aktiven Komponenten können hierbei wegen der verschiedenen Krystallausbildung ausgelesen werden. (Beispiel: traubensaures Natriumammonium zerfällt in rechts- und linksweinsaures Salz. — 2. Man vereinigt die inaktive Verb. mit einer optisch aktiven Substanz (z. B. eine Säure mit Chinin, Cinchonin etc., oder eine Base mit Rechtsweinsäure) und trennt die resultierenden Verbb. durch fraktionierte Krystallisation. — 3. Durch Entwicklung eines Spaltpilzes in der Lsg. der inaktiven Modifikation, wodurch je nach der Natur der Substanz und des Pilzes die Rechts- oder die Linksmodifikation verzehrt wird. Der Schimmelpilz Penicillium glaucum verwandelt, z. B. Traubensäure in Linksweinsäure, dagegen inaktive Mandelsäure in Rechtsmandelsäure. Hinsichtlich der Art der Darst. stereochemischer Formeln auf dem Papier zeichnen VAN'T HOFF und WISLICENUS Tetraëder, in deren Mittelpunkt das Kohlenstoffatom gedacht ist, und von welchen sich bei einfachen Bindungen die Spitzen, bei doppelten Bindungen die Flächen berühren. Beispiel: Milchsäure (VIII). Einfacher zeichnet man nur die Valenzen des Kohlenstoffatoms in perspektivischer Weise, z. B. Weinsäure (IX.). Noch einfacher erhält man durch Projektion der räumlich gedachten Formel, z. B. der Weinsäure auf die Ebene des Papiers die Formel X (Kohlenstoffatome an den Schnittpunkten der Linien). Zum vollständigen Verständnis stereochemischer Thatsachen sind die Kohlenstoffmodelle von Prof. FRIEDLÄNDER u. jene von Prof. JACOBSEN zu empfehlen.

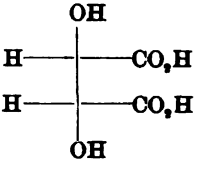
VIII.



IX.

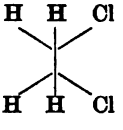


X.

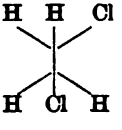


Sind zwei Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung mit einander verkettet, wie z. B. in der Weinsäure, so läſst sich annehmen, daſs das Molekül unter dem richtenden Einflusse der Affinitäten seiner einzelnen Bestandteile eine bestimmte Konfiguration annimmt, die man nach WISLICENUS als die „begünstigte" Konfiguration bezeichnet. Es wird daher das Molekül XI. durch Drehung der Kohlenstoffatome in die Lage XII. übergehen.

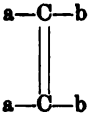
XI.



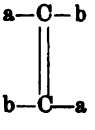
XII.



XIII.



XIV.



Bei Äthanverbb. sind daher räumliche Isomerien nur dann möglich, wenn eines oder beide Kohlenstoffatome asymmetrisch werden. Eine Verb. mit zwei ungleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann in sechs Modifikationen auftreten, nämlich in zwei stark rechts-, resp. linksdrehenden, in zwei schwach rechts-, resp. linksdrehenden, und in zwei inaktiven Doppelmolekülen, welch' letztere durch Zu-

sammentritt der beiden stark aktiven, resp. schwach aktiven Modifikationen resultieren. Sind beide Molekülhälften gleich (abcC—Cabc), so sind vier Modifikationen möglich. Die Zahl der möglichen Isomeren N ist 2n, wenn n die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedeutet. Ist die Formel der Substanz symmetrisch (Weinsäure), u. bezeichnet 2p die Zahl der asymm. C, so ist $N = 2^{p-1}(2^p + 1)$ die Zahl der denkbaren Isomeren.

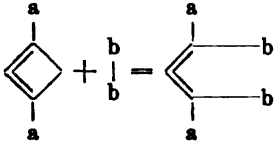
Vf. weist auf die Arbeiten von E. Fischer in der Zuckergruppe hin, in der wir nun dreizehn verschiedene Zucker derselben Struktur, $CH_2.OH—CH.OH—CH.OH—CH.OH—CHOH—CH_2OH$, kennen.

Von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, aber inaktiv, giebt es spaltbare, bimolekulare (z. B. Traubensäure) und nicht spaltbare, monomolekulare (z. B. Mesoweinsäure). Letztere sind infolge intramolekularer Kompensation inaktiv und werden mit „Anti"-Verbb. bezeichnet, während die ersteren Formen „Para" oder „traubensäureartige" oder „racemische" heifsen.

Die stereoisomeren Formen werden leicht in einander umgelagert, was z. B. durch Erhitzen (Rohr) der Substanzen mit W., verd. Salzsäure, Chinolin etc. geschieht, wobei in der Regel ein Gleichgewichtszustand eintritt (z. B. Umwandlung der Rechtsweinsäure in Traubensäure etc.).

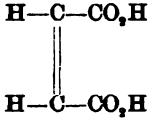
2. Stereoisomerie bei Äthylenderivaten. Unter der Annahme, dafs eine unabhängige Drehung der zentralen Kohlenstoffatome im Falle einer doppelten Bindung nicht möglich ist, sind räumliche Isomerien bei Äthylenderivaten dann möglich, sobald beide doppelt gebundenen Kohlenstoffatome mit je zwei ungleichartigen Radikalen verbunden sind. Die verschiedenen Konfigurationen können durch die räumlich gedachten Formeln (XIII., plansymmetrische, maleïnoide) u. (XIV., axialsymmetrische, fumaroide, zentrisch-symmetrische Modifikation) bezeichnet werden. Hierher gehören z. B. die Fumar- und Maleïnsäure, die Citracon- und Mesaconsäure, die beiden Crotonsäuren, die Eruka- und Brassidinsäure, $C_{13}H_{17}—CH=CH.C_{11}H_{22}.CO_2H$, die Zimmtsäure und Isozimmtsäure etc.

Hinsichtlich der Bestimmung der Konfigurationen stereoisomerer Äthylenderivate liegen besonders Unterss. von J. Wislicenus vor. Beim Übergang eines Körpers mit dreifacher Bindung in eine der beiden Modifikationen einer stereoisomeren Äthylenverb. mittels eines Additionsvorganges sollte nach dem Schema:

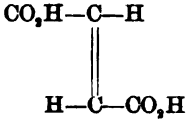


die maleïnoide Form resultieren; in den meisten Fällen entsteht jedoch hierbei ein Gemisch beider Isomeren. Sicherer lassen sich Schlüsse aus dem chemischen Verhalten der beiden Isomeren ziehen, z. B. die plansymmetrische Form der Maleïnsäure (XV.), aus deren Eigenschaft entgegen der Fumarsäure (XVI.) ein Anhydrid zu bilden. (Gröfsere Nähe der CO_2H-Gruppen):

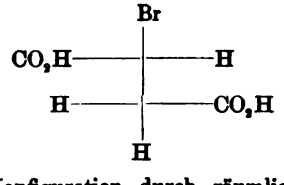
XV.



XVI.



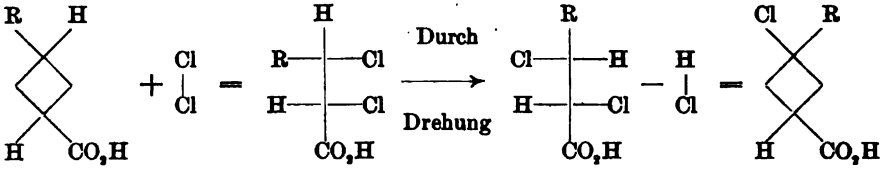
XVII.



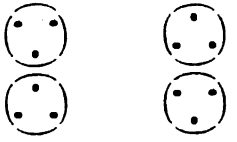
Am häufigsten läfst sich nach Wislicenus die Konfiguration durch räumliche Vorstellung der Bildung aus gesättigten Verbb. ableiten, u. zwar mit Hilfe der Lehre von den begünstigten Konfigurationen. Von den Formen der Monobrombernsteinsäure

erscheint z. B. die Konfiguration XVII. als die begünstigste, welche auch die beim Kochen mit W. fast ausschliefslich entstehende Fumarsäure erwarten läfst.

Ähnlich läfst sich nach WISLICENUS auch die Entstehung der einzelnen Isomeren deuten und das gesamte chemische Verhalten erklären. Der Übergang einer ungesättigten Säure mittels Chlor in eine gesättigte, die hierauf folgende Entziehung von HCl und schliefsliche Entstehung einer stereoisomeren Säure, resp. deren Monochlorsubstitutionsprod. läfst sich, wie folgt, ausdrücken:



Nicht alle Rkk. stereoisomerer Verbb. lassen sich jedoch in gleich befriedigender Weise deuten, u. hat zuerst A. MICHAEL mit besonderer Schärfe auf die Abhängigkeit des Verlaufes bekannter Rkk. von den Versuchsbedingungen hingewiesen. Zur allgemein zutreffenden Erklärung dieser Umlagerungen bedarf es des näheren Einblicks in das Wesen der doppelten Bindung. Dieselbe besitzt nicht den doppelten Wert einer einfachen. Nach WUNDERLICH hat man sich das Kohlenstoffatom z. B. als Kugel vorzustellen, von der vier symmetrisch gelegene Segmente abgeschnitten sind, welche als Sitz der Affinitäten zu betrachten sind. Bei einfacher Bindung können sich diese „Bindestellen" zweier Atome berühren, bei doppelter Bindung können sie sich nicht soweit nähern. Das gleiche ergiebt sich nach Vf. und JACOBSON, wenn man sich die Kohlenstoffvalenzen als vier symmetrisch auf der Oberfläche einer Kugel gelegene Punkte vorstellt, wie aus den folgenden Figuren zu ersehen ist:



Die VAN'T HOFF'sche Theorie liefert eine ausreichende Begründung für die Zahl jener interessanten Isomeren, gestattet ein systematisches Suchen nach solchen und erleichtert das Studium derselben in jeder Beziehung. (Fortsetzung folgt.) (Chem.-Ztg. **17**. 1869—73. 20/12. 93.) WACHTER.

F. W. Küster, *Über Löslichkeitsverminderung.* Nach einem von Ref. (**90**. II. 373) theoretisch u. experimentell begründeten Satze kann man aus der Verminderung, welche die Löslichkeit einer Fl. gegenüber einer zweiten durch Zusatz von Stoffen, die sich in der ersten auflösen, erfährt, das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen. Vf. wählt als erstes Lösungsmittel Phenol, als zweites eine gesättigte Kochsalzlsg.; die Löslichkeit des Phenols in letzterer läfst sich titrimetrisch mit Brom bequem und genau bestimmen. Nach der Theorie ist die relative Löslichkeitsverminderung gleich der Anzahl gelöster Moleküle dividiert durch die des Lösungsmittels, vorausgesetzt, dafs die Lsgg. hinreichend verdünnt sind; für konz. Lsgg. findet Vf. die relative Löslichkeitserniedrigung gleich der Zahl gelöster Moleküle dividiert durch die des Lösungsmittels, $\times$ 1,1 $\times$ Volum des Phenols vor dem Zusatz dividiert durch sein Volum nach dem Zusatz. Der Faktor 1,1 ist ein Mittelwert aus Zahlen, die grofsenteils zwischen 1,0 und 1,2 liegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 324—28. 14/2. [1/2.] Marburg. Chem. Lab.) NERNST.

F. W. Küster, *Über eine auf Titration gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen.* Nach den Bemerkungen in vorstehender Notiz ergiebt sich folgendes Verfahren: Man beschickt eine Anzahl kleiner Schütteltrichter (einen mehr, als man Bestimmungen auszuführen gedenkt) mit je 25 ccm einer bei

Zimmertemperatur für Phenol und Chlornatrium gesättigten wss. Lsg. u. mit 10 ccm Phenol, der sich aus konz. Kochsalzlsg. mit W. gesättigt hat. In die einzelnen Schütteltrichter fügt man mit Ausnahme eines einzigen gewogene Mengen der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend in Phenol, wenig oder gar nicht in W. lösen müssen. Jeder Trichter wird, damit sich das Gleichgewicht einstellt, etwa 2 Minuten geschüttelt. Man läßt absitzen, filtriert die wss. Lsg. durch Watte und titriert davon 10 ccm mit Bromid-Bromatlsg., Jodkalium und Thiosulfat. Den Gehalt der Titrierlsgg. braucht man nur ungefähr zu kennen, da es sich bei der Berechnung nur um relative Konzentrationen handelt. Zur Berechnung dient die Gleichung:

$$M = 1{,}125\ g\ \frac{94}{10} \cdot \frac{L}{L_0 - L},$$

worin g die Anzahl Gramme angewandter Substanz, 94 das Molekulargewicht u. 10 die Menge des Phenols bedeuten. L_0 bedeutet die Löslichkeit des Phenols ohne, L diejenige mit dem Zusatz. In vielen Fällen lieferte die Methode sehr gut stimmende Werte; bisweilen scheinen aber Komplikationen einzutreten, mit deren Studium Vf. beschäftigt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 328—31. 19/2. [1/2.] Marburg. Chem. Inst.)

NERNST.

G. W. A. Kahlbaum, *Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Erste Abteilung.* Die Arbeit bildet einen Auszug aus der S. 567 besprochenen Monographie und enthält unter Weglassung der experimentellen Einzelheiten einen Überblick über die wichtigsten Beobachtungsresultate. (Z. physik. Chem. **13**. 14—55. 16/1. Basel.)

NERNST.

Berthelot, *Die chemischen Klassifikationen und Symbole im Altertum und Mittelalter.* Die Gegenüberstellung der Metalle und Planeten prägte sich durch die beiden gemeinsamen Symbole bei den griechischen Schriftstellern aus. Das gemeinsame Band war die Zahl 7 der bekannten Metalle: Gold, Silber, Elektrum, Blei, Eisen, Kupfer, Zinn. Als das Elektrum von der Liste der Metalle verschwand, trat an seine Stelle das Quecksilber. Die Araber haben die Symbole der Metalle nicht übernommen; dieselben tauchen erst in der Litteratur wieder auf, als im 15. und 16. Jahrhundert die griechischen Alchymisten wieder bekannt wurden. Die ältesten Einteilungen der Chemie richten sich nicht nach den sieben Metallen; erst ZOSIMUS, dessen Werk in syrischer Übersetzung auf uns gelangt ist, benutzt die sieben Metalle als Einteilungsprinzip. Die Araber stellten den Metallen oder „Körpern", schmelzbare und nicht flüchtige Substanzen, zwei andere Gruppen gegenüber, die flüchtigen Substanzen (esprits) und die Steine, feste u. unschmelzbare Körper. Bei der Unterabteilung dieser Gruppen „spielt die heilige Zahl 7 dieselbe Rolle, wie die Perioden in der modernen Klassifikation der Elemente". So zerfallen die Steine z. B. in solche, welche esprits enthalten, und solche, die davon frei sind. Die Steine mit flüchtigen Substanzen zerfallen in Markasit, Magnesia, Antimon, Hämatit, Magnetstein, Vitriol, Salz, und jede dieser Klassen wieder in sieben Unterarten. Die Bezeichnungen decken sich nur zum Teil mit denen, die wir heute anwenden. Die Salze zerfallen in sieben natürliche und sieben künstliche Arten. Daneben werden aber auch noch Körper aufgeführt, die in keiner dieser Klassen untergebracht werden konnten. Diese Einteilung stammt aus dem 13. Jahrhundert; sie findet sich in dem einzigen arabisch geschriebenen Werke, welches Beobachtungen und Beschreibungen von Manipulationen bietet, während die eigentlichen arabischen Alchymisten nur Phrasen, Theorien und Alegorien, aber keine positiven Einzelheiten bringen. An dieses Werk schließt sich ein lateinisch geschriebenes „Liber Secretorum Bubacaris" an, welches, wahrscheinlich mit Unrecht, auf RASES (ABUBECHAR MAHOMET BEN

ZACHARIA A. RAZI) zurückgeführt wird. Auch hierin finden sich viele positive Angaben und eine systematische Einteilung. Die Stoffe werden eingeteilt in die esprits, die metallischen Körper, die Steine, die Vitriole, die Borax und die Salze. Von dem Inhalt der einzelnen Kapitel giebt der Vf. einen Auszug. Es findet sich in dem Werke keine bestimmte Angabe, dafs dem im 13. Jahrhundert lebenden Schreiber des Buches Bubacar die Schwefelsäure und die Salpetersäure bekannt waren. Er beschreibt als saure Wässer Flüssigkeiten, die sicher alkalisch oder ammoniakalisch waren. Erst die lateinischen Schriftsteller des 14. und 15. Jahrhunderts schreiben GEBER die Entdeckung dieser Säuren zu; in Wirklichkeit sind sie wahrscheinlich erst nach dem 13. Jahrhundert im Occident als verschiedene Körper erkannt worden, und ihre Kenntnis entwickelt sich ganz allmählich bis zum 16. Jahrhundert. (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 259—72.) BODLÄNDER.

J. Mijers, *Über den Affinitätsgrad einiger unlöslicher mineralischer Basen.* Vf. untersucht die Einw. von sorgfältig gereinigtem Silberoxyd bei 100° auf die Nitrate einiger Basen. Die gleichfalls sorgfältig gereinigten Basen werden in $^1/_{10}$Normallsg. angewendet und in einem Kolben, der mit Rückflufskühler und Ausflufsrohr versehen ist, zum Sieden erhitzt. Hierauf wird das Silberoxyd, welches sich in einer Kugel von dünnem Glase befindet, durch Zertrümmern der Kugel in der Fl. verteilt. Durch Hineinblasen in den Kühler kann man kleine Quantitäten der Fl. durch das Ausflufsrohr zum Ausfliefsen bringen, filtrieren und im Filtrat die bis zu diesem Zeitpunkt umgesetzte und in Lsg. gegangene Silbermenge bestimmen. Die Menge des gelösten Silbers ist das Mafs für die Umsetzung der Base. Nach diesen Verss. wird $Cu(NO_3)_2$ in 17 Minuten vollständig umgesetzt, die Konstante der Rk. ist im Mittel 0,133, $Zn(NO_3)_2$ wird in 15 Minuten bei einer Konstante K(t = 2) von 0,110 umgesetzt. Bei Bleinitrat ist die Umsetzung auch nach $1^1/_2$ Stunden noch keine vollständige, nach Verlauf von 31 Minuten indessen ändert sich der Wert für die Reaktionskonstante. Die Erklärung für diese letztere Erscheinung findet Vf. in dem Auftreten einer krystallisierten, basischen Verb. $O<^{PbNO_3}_{PbNO_3}$, welche an Stelle des Nitrats von diesem Zeitpunkt an mit dem Silberoxyd reagiert. Auch beim $Cd(NO_3)_2$ ist die Rk. nach 306 Minuten noch nicht vollendet, auch hier lassen die Änderung im Wert der Reaktionskonstante, sowie die Änderung der ursprünglich saueren in eine neutrale und schliefslich alkal. Rk. auf die Bildung eines basischen Salzes schliefsen. Die schwächste Affinität von diesen Basen hat also $Cu(OH)_2$, demnächst $Zn(OH)_2$, dann $Cd(OH)_2$, die stärkste $Pb(OH)_2$. Bei der Einw. von Silberoxyd auf $Mg(NO_3)_2$ kommt man zu keinem Gleichgewicht der Rk., in welcher Verdünnung auch gearbeitet werden mag. Vf. findet den Grund für diese Erscheinung in dem Auftreten von Krystallen, welche bei der höchsten angewendeten Konzentration und 57° beobachtet wurden. Diese Krystalle enthalten Mg und Ag, aber keine HNO_3. Erhitzt man auf 130°, so resultieren mefsbare, rubinrote Krystalle von der Zus. $Mg(OAg)_2$. Auch auf $Ba(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ wirkt Silberoxyd bei Kochtemperatur. Obwohl indessen nach gewissen Zeiten auch hier Zers. stattgefunden hat, wird die Fl. nicht alkal., was doch zu erwarten war, da Bariumoxyd und Calciumoxyd in W. l. sind. Vf. erhitzt darum diese Lsgg. mit Silberoxyd auf 130° und beobachtet, dafs auch diese Basen sich zu krystallisierenden Verbb. mit Silberoxyd vereinigen. — Silbernitrat wird bei gewöhnlicher Temperatur durch MgO und BaO vollständig in kurzer Zeit zers. Vf. schliefst, dafs der Affinitätsgrad der Basen, von chemischen Gesichtspunkten aus betrachtet, ein anderer ist, wie derjenige, welcher durch die elektrolytische Dissociation gefunden wird (vgl. E. LELLMANN, **89**. II. 866). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 315—29. 16/2. [Dezember 1893] Hoorn.) FROMM.

H. Le Chatelier, *Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische.* Als isomorphe Substanzen sieht Vf. solche an, welche die Eigenschaft haben, in beliebigen Verhält-

nissen mit einander zu krystallisieren. Solche isomorphe Salze sind die Carbonate und Sulfate von K und Na, die Chromate und Sulfate von K und die Chloride von K und Na. Die Gemische dieser Salze wurden in einem kleinen Platintiegel geschmolzen. Nach dem Schmelzen liefs man erkalten, wobei mit dem Ende eines thermoelektrischen Paares umgerührt wurde, bis die ersten Krystalle erschienen. Diese Temperaturen wurden notiert und zur Konstruktion von Kurven benutzt, die Vf. bildlich dargestellt hat. Er wird diese Verss. auch mit anderen Verbb. fortsetzen und dann die daraus entspringenden Schlufsfolgerungen ziehen. (C. r. **118**. 350—52. [12/2.*].) SACHSSE.

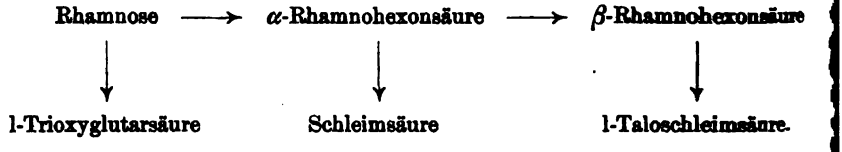
S. U. Pikering, *Die Prüfung einiger neuerer Gefrierpunktsbestimmungen.* HARRY JONES hat (**93**. II. 7. 410; **94**. I. 315) eine Reihe Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Legg. angestellt, aus denen sich das überraschende Resultat ergiebt, dafs Nichtelektrolyte abnorm grofse Erniedrigungen zeigen. Dies würde alle Schlüsse entkräften, die aus den abnormen Erniedrigungen durch Elektrolyte gezogen worden sind. Bei Prüfung der von JONES erhaltenen Kurven ergab sich, dafs alle einen krummlinigen Charakter besitzen, und zwar selbst in solchen Fällen, in welchen des Vfs. frühere Bestimmungen relativ grofse Regelmäfsigkeit und Konstanz ergeben hatten. Die von JONES und von dem Verfasser erhaltenen Zahlen zeigten, soweit sie an denselben Substanzen gewonnen wurden, Abweichungen, die bei gleichen Temperaturen immer von gleichem Sinne waren, und diese Abweichungen stellten eine wellenförmige Kurve dar. Ein Vergleich der Zahlen von JONES mit einer Versuchsreihe von RAOULT und mit sechs Versuchsreihen von LOOMIS ergab gleichfalls den wellenförmigen Charakter der Kurve der Abweichungen zwischen den Zahlen von JONES und denen von RAOULT u. LOOMIS. Dasselbe ergab sich beim Vergleich der von JONES erhaltenen Werte mit denen, die aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von KOHLRAUSCH berechnet wurden. Der Fehler in den Zahlen von JONES beträgt mindestens 0,01° und ist genügend grofs, um die abnormen, an Nichtelektrolyten erhaltenen Werte und den wellenförmigen Charakter seiner Kurven zu erklären. In manchen Fällen, wo die Resultate durch die Fehler nicht sehr stark verdunkelt werden, ergeben die Zahlen von JONES die Existenz von Krümmungswechseln. Der besondere Charakter der Kurve der Gefrierpunkte der Schwefelsäure tritt in den Bestimmungen von JONES ebenso hervor, wie in denen des Vfs., da die Kurve an denselben Stellen Knicke zeigt, wie des Vfs. Kurve. (London Chem. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 81. 16/2.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

A. P. N. Franchimont und **H. van Erp**, *Über die Dinitroalkylsäuren von Frankland.* (Vorl. Mittl.) Durch Einw. von Stickstoffoxyd auf Zinkmethyl, bezw. Zinkäthyl erhielt FRANKLAND dinitromethylsaures, bezw. dinitroäthylsaures Zink. Die in diesen Salzen enthaltenen Säuren konnten nicht im freien Zustande gewonnen werden, über die denselben zukommenden Konstitutionsformeln sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, deren eine diesen Säuren die Formel $C_2H_5NH.NO_2$ zuschreibt. Diese letztere Ansicht ist auch in das Handbuch von BEILSTEIN übergegangen. Die Formel $RNH.NO_2$ kommt aber den von FRANKLAND beschriebenen und auf anderem Wege gewonnenen Alkylnitraminen zu. Vff. stellen nunmehr fest, dafs das Zinksalz des Methylnitramins durch verd. H_2SO_4 ohne Gasentwickelung, Färbung und Geruch in Methylnitramin und Zinksulfat zerfällt, während dinitromethylsaures Zink bei der gleichen Behandlung unter Gasentwickelung, Färbung u. Geruch zers. wird. Im letzteren Falle entsteht eine krystalline Verb., die um etwa

20° höher als Methylnitramin schmilzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 330—33. [Dezember 1893] Leiden.) Fro

Emil Fischer und **Robert S. Morrell**, *Die Konfiguration der Rhamnose Galaktose.* Die Rhamnose hat nach den Vff. die Struktur $CH_3.CHOH.CH$ $CHOH.CHOH.COH$. Der Weg für die Ermittelung ihrer Konfiguration schien gedeutet zu sein durch die Beobachtung von Will und Peters, dafs bei der O dation des Zuckers mit Salpetersäure unter Abspaltung eines C-Atoms dieselbe oxyglutarsäure entsteht, die Kiliani aus der Arabinose erhielt. Vff. haben de die aus der Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff gebildete Rham hexonsäure, $CH_3.(CHOH)_5.COOH$, der gleichen Behandlung unterworfen, w *Schleimsäure* gewonnen wurde. Bei der Oxydation der Rhamnose u. ihrer Car säure wird das Methyl abgespalten, wie folgende Verss. zeigen. Die Rhamnoben säure verwandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin teilweise in eine stereoisomere Ve Alle früheren Erfahrungen führen zu dem Schlufs, dafs die beiden Säuren, die mit α und β bezeichnen, sich durch die verschiedene Anordnung an dem in Strukturformel $CH_3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COOH$ durch ein Stern bezeichneten C unterscheiden. Die neue β-Rhamnohexonsäure liefert nun bei Oxydation mit Salpetersäure das optische Isomere der *Taloschleimsäure*. Da di aus der natürlichen d-Galaktose erhalten wurde, so mufs sie jetzt zur Unterscheid vom Isomeren d-Verb. genannt werden. Die zuvor erwähnten Verwandlungen wer dementsprechend durch folgendes Schema dargestellt:



Mit Hilfe desselben leiten Vff. aus der bekannten Konfiguration der l-Trio glutarsäure die Formeln für die *Rhamnose* und die *Rhamnohexonsäuren*, *Schle säure*, *Dulcit*, *l-* u. *d-Taloschleimsäure*, *d-Talose* u. *d-Galaktose* ab. In der Rhamn u. ihren Carbonsäuren ist vorläufig die Anordnung von H u. OH in der ersten der C Gruppe benachbarten CHOH-Gruppe nicht festzustellen, so dafs die beiden Form

$$CH_3.\dot{C}(OH).\dot{C}(H).\dot{C}(OH).\dot{C}(H).COH \quad \text{und} \quad CH_3.\dot{C}(H).\dot{C}(OH).\dot{C}(H).\dot{C}(OH).COH$$

gleichberechtigt sind. Es bleibt somit auch zweifelhaft, ob die Rhamnose ein Deriv der l-Mannose oder der l-Gulose ist.

α-Rhamnohexonsäure. Bezüglich Darst. und Eigenschaften wird auf frühe Abhandlungen von Fischer und Tafel (**88**. 849. 1059), sowie von Will u. Peter (**88**. 918) verwiesen. Vff. beschreiben noch einige für die Trennung der α-Säure v der β-Säure wichtige Eigenschaften. Durch Einw. von Salpetersäure auf das Rhamn hexonsäurelakton entsteht Schleimsäure. — *β-Rhamnohexonsäure* wird darges durch Erhitzen von α-Rhamnohexonsäurelakton mit käuflichem Pyridin und W. a 150—155°. Das Lakton der Säure schm. nicht ganz konstant bei 134—138° o Zers. Es ist in W. und A. ll. und dreht stark nach rechts, $[\alpha]_D = +43{,}34°$ bei 2 Das *β-Rhamnohexonsäurephenylhydrazid*, $C_7H_{18}O_6.N_2H_3.C_6H_5$, bildet feine, glänzend Blättchen, die bei raschem Erhitzen gegen 170° unter schwacher Gasentwicklung schm. β-Rhamnohexonsäure läfst sich in die α-Verb. umwandeln. Durch Reduktion derselben mit Na-Amalgam entsteht ein Zucker, dessen Osazon völlig mit dem früher beschriebenen Rhamnohexosazon aus α-Rhamnohexose übereinstimmte. Dieses Resultat

tigte die Annahme, daſs α- und β-Rhamnohexonsäure sich nur durch die verdene Anordnung von OH und H an dem mit Carboxyl verbundenen asymchen C-Atom unterscheiden.
Die Bildung der l-Taloschleimsäure aus β-Rhamnohexonsäure entht genau der Entstehung der Schleimsäure aus α-Rhamnohexonsäure, nur ist Verf. wegen der schwierigen Isolierung der Taloschleimsäure ungleich mühsamer. l-Säure gleicht der d-Säure vollkommen, nur ist das optische Verhalten selbständlich umgekehrt. Annähernd wurde gefunden $[\alpha]_D = -33{,}9°$, während für l-Verb. früher ebenfalls als Annäherungswert $[\alpha]_D = +29{,}4°$ gefunden wurde. i die Verwandlung der l-Taloschleimsäure in Schleimsäure erfolgt r denselben Bedingungen wie bei der d-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 382 394. 19/2. [5/2.*].) SACHSSE.

Emil Fischer u. **Arthur W. Crossley**, *Oxydation der Zuckersäure u. Schleimre mit Kaliumpermanganat.* Nach älteren Beobachtungen entsteht bei Oxydation Zuckersäure, bezw. Schleimsäure mit Salpetersäure Weinsäure, bezw. Traubene. Ein besseres Oxydationsmittel ist, wie Vff. fanden, das Permanganat. Dase wirkt in der gleichen Art auf Zucker-, bezw. Traubensäure. Gleichzeitig entsteht überwiegender Menge Oxalsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 394—98. 19/2. [5/2.*]) SACHSSE.

M. Travers und **R. T. Plimpton**, *Metallderivate des Acetylens. Merkuriacetylid.* THELOT hat (1866) durch Einleiten von Acetylen in eine ammoniakal. Lsg. von kurijodid in Jodkalium ein explosives Quecksilberacetylid erhalten, welches er nen nicht analysiert zu haben scheint. Die Vff. haben die Verb. dargestellt ch die Einwirkung von Acetylen auf frisch gefälltes Merkurioxyd, auf Lsgg. von kuricyanid, die mit Ammoniak oder besser mit NH_3 und Cuprisulfat oder Zinkvid versetzt waren, ferner auf Lsgg. von Merkuriacetat oder Sulfat und NH_3, ie auf Merkurioxyd, welches in NH_3 oder Ammoniumcarbonat gelöst war. Letztere thode ist die zweckmäſsigste. Das schwere, weiſse Pulver, welches sich ausscheidet, , bei 100° getrocknet, bei der Analyse Zahlen, die der Formel $3C_2Hg.H_2O$ entchen. Die Substanz konnte auch nach sehr langem Trocknen bei 100° nicht serfrei erhalten werden. Merkuriacetylid gehört zu derselben Klasse von Verbb., die Acetylide von Silber und Kupfer. Es ist explosiv, spaltet einen Teil seines hlenstoffes beim Erwärmen mit HCl als Acetylen, einen anderen Teil als Aldehyd und wird bei Behandlung mit Jodjodkaliumlsg. in C_2J_2 und C_2J_4 verwandelt. r Körper ist vollständig verschieden von demjenigen, welcher aus Lsgg. von Merkuriat gewonnen wurde, und welcher nicht explosiv und in vieler Hinsicht den lenderivaten ähnlich ist, die KATSCHEROFF aus Lsgg. von Merkurichlorid und stat erhalten hat. Merkuriacetylid explodiert bei schneller Erhitzung oder Stoſs t Heftigkeit. KEISER, welcher die älteren Angaben von BERTHELOT u. von TRAVERS ersehen hat, giebt an (S. 15), daſs die explosive Merkuriverb. wasserfrei sei. Die f. haben weder diese, noch das Silberacetylid wasserfrei erhalten können. (London m. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 81—82. 16/2.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie u. **H. R. Le Sueur**, *Salze der Dehydracetsäure.* Die Dehydretsäure wurde lange Zeit für eine wirkliche Carbonsäure angesehen und erst durch e Beobachtung von OSTWALD, daſs die Dehydracetsäure eine äuſserst niedrige ssociationskonstante besitzt, wurde es wahrscheinlich gemacht, daſs die Substanz n Lakton ist. Wenn Dehydracetsäure in der That ein Lakton der Formel $C_8H_8O_4$ t, müssen seine Salze die Formel $C_8H_9O_5$ besitzen. Es wurden folgende Verbb. tersucht: $C_8H_9O_5Na.H_2O$, $C_8H_9O_5K.H_2O$, $(C_8H_9O_5)_2Mg.{}^1/_2H_2O$, $(C_8H_7O_4)_2Ca.H_2O$, $_8H_9O_5)_2Ba$, $(C_8H_9O_5)_2Zn$, $(C_8H_9O_5)_2Cd$, $(C_8H_9O_5)_2Co.{}^1/_2H_2O$, $(C_8H_9O_5)_2Mn$, $(C_8H_7O_4)_2Cu$, $_8H_9O_5)Ag$, $(C_8H_9O_5)_2Pb$, sowie der Äthyläther $C_8H_7O_4.C_2H_5$. Alle diese Verbb.

waren bei 100° beständig, verloren aber bei Erhitzung auf 145° W. und gingen in Salze der Formel $C_8H_7O_4M$ über; das Kupfersalz u. der Äthyläther blieben unverändert. Es ist demnach die Frage nach der Natur der Dehydracetsäure durch diese Unterss. nicht mit Sicherheit entschieden. (London Chem. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 81. 16/2.)

BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Die Konstitution des Cotoïns.* Die Zus. des Cotoïns wird durch die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ ausgedrückt (JOBST und HESSE haben $C_{12}H_{10}O_6$ angegeben), und diese Formel wird auch durch die Unters. des *Diacetylcotoïns*, $C_{18}H_{16}O_6$, bestätigt. Durch Verseifung des Diacetats erhält man das reine Cotoïn in Gestalt von kleinen, gelbgefärbten, bei 130—131° schm. Krystallen. Das Cotoïn ist als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen, dem die Formel $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)CO.C_6H_5$ zukommt. Die Formel läfst die Existenz eines Mono- u. Dibromderivates voraussehen, von denen das Dibromderivat, $C_{14}H_{10}Br_2O_4$, leicht durch Einw. von Br auf das in Chlf. gelöste Cotoïn erhalten wird. Das Cotoïn verwandelt sich zum Unterschiede vom Hydrocotoïn mit Hydroxylamin leicht in *Cotoïnoxim*, glänzende, schwach bläulich schimmernde Blättchen. Das *Dimethylcotoïn* ist als Dimethyläther des Methylbenzoylphloroglucins, $C_6H(CH_3).OH.(OCH_3)_2.CO.C_6H_5$, aufzufassen, isomer mit dem Trimethylbenzoylphloroglucin.

Durch Einwirkung von Essigsäure auf Cotoïn erhält man ein Kondensationsprodukt, das Vff. als den Monomethyläther des m-Dioxy-α-phenylcumarins, $C_6H_2(OCH_3)(OH)<\overset{O}{\underset{C(C_6H_5)CH}{\text{———}}}>CO$, ansehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 409—26. 19/2. [5/2.*].)

SACHSSE.

A. T. Mason und **Goodlatte R. Winder**, *Einwirkung von Benzylamin auf Chloressigsäureäthyläther.* Die Einw. ist analog derjenigen von NH_3 u. Methylamin. Das erste Prod. ist der *Äthyläther der Benzylamidoessigsäure*, $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$, welcher selbst bei gewöhnlicher Temperatur Kondensation erleidet, indem 2 Mol. unter Abspaltung von 2 Mol. A. zu *Dibenzyl-α-γ-diacipiperazin*, $C_6H_5.CH_2.N<\overset{CO.CH_2}{\underset{CH_2.CO}{}}>N.CH_2.C_6H_5$, zusammentreten. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News. **69**. 70. 9/2.)

BODLÄNDER.

A. T. Mason und **Goodlatte R. Winder**, *Kondensationsprodukte aus Benzylamin und mehreren aromatischen Aldehyden.* Die Prodd. sind in Eigenschaften und Entstehungsart denjenigen ähnlich, welche man aus aliphatischen und aromatischen Aminen und aromatischen Aldehyden erhält. Folgende Prodd. werden beschrieben: *Benzylidenbenzylamin*, $C_6H_5.CH_2.N:CH.C_6H_5$, *o-Hydroxybenzylidenbenzylamin*, $C_6H_5.CH_2.N:CH.C_6H_4OH$, und die entsprechende p-Verb. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 70. 9/2.)

BODLÄNDER.

Christoph Hartmann und **Victor Meyer**, *Über eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier organischer Basen.* Die Thatsache, dafs die Jodosobenzoësäure phenolartigen Charakter besitzt, deutete darauf hin, dafs der Gruppe J : O basische Eigenschaften zukommen. So giebt nach WILLGERODT Jodosobenzol, $C_6H_5.JO$, mit Säuren wohl charakterisierte Salze, u. mufste daher die hypothetische Verb. H.J : O eine Base sein.

Vff. versuchten, das Jodosobenzol durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zu verseifen, um es in Phenol und ein Salz der vermuteten Base zu spalten. Die nach längerem Erwärmen hierbei erhaltene Lsg. schied aus saurer KJ-Lsg. nicht mehr Jod aus und enthielt eine inaktive Base von ganz veränderten Eigenschaften. In grofsen Mengen hatte sich Monojodbenzol ausgeschieden. Glatt und rasch erhält man die Base, resp. deren schwefelsaures Salz durch Eintragen von Jodosobenzol (5 g) in konz. H_2SO_4 (ca. 75 g) unter Kühlung in kleinen Portionen. Die schmutzig braune

Lsg. wird unter Eiskühlung mit Eisstückchen verdünnnt, die klare Lsg. nach ca. zwei Tagen von der geringen Harzausscheidung abgegossen und zur Darst. der Halogensalze der Base mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure versetzt. 1 Tl. Jodosobenzol liefert so 1 Tl. Jodhydrat der Base (82,7% der Theorie). Dasselbe Jodid wird auf gleiche Weise aus Jodobenzol erhalten; auch p-Jodosotoluol scheint sich gleichartig umzusetzen, so daſs die Rk. allgemein sein dürfte. Die aus dem Jodid mittels Silberoxyd in wss. Lsg. erhaltene freie Base reagiert stark alkalisch, trübt sich beim längeren Aufbewahren und zersetzt sich allmählich.

Salze der Base: 1. *Jodhydrat*, $C_{12}H_9J_3$ (F. 144° u. Zers., in Mono- und Dijodbenzol, gelber, flockiger Nd.), zerfällt bei der trockenen Dest. fast quantitativ in Mono- und Dijodbenzol nach der Gleichung:

$$C_{12}H_9J_3 = C_6H_5J + C_6H_4J_2.$$

In unerheblicher Menge tritt hierbei Jod auf, und ist der kohlige Rückstand minimal. — 2. *Bromhydrat*, $C_{12}H_9J_2Br$ (F. 167—168° u. Zers.; ganz schwach gelblicher Nd.). — 3. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_9J_2Cl$ (F. 200—201° u. Zers., weiſse Nädelchen, Rosetten aus verd. Essigsäure, resp. aus der Base mittels Acetylchlorid; als Nd. weiſs und flockig). — 4. *Nitrat*, $C_{12}H_9J_2.NO_3$ (F. 158—161°, weiſse Krystallmasse, ll. in h. W.). — 5. *Sulfat* (amorph, ll.).

Der freien Base kommt die Formel $(C_6H_5)(JC_6H_4)J.OH$ zu. Denkt man sich, daſs bei ihrer Bildung durch die Wirkung der Schwefelsäure zuerst Wasseranlagerung und dann Rk. des Additionsprod. mit einem zweiten Mol. Jodosobenzol stattfindet, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$C_6H_5JO + H_2O = C_6H_5J{<}^{OH}_{OH},$$

$$C_6H_5J{<}^{OH}_{\underline{|OH + H|}C_6H_4JO} = {}^{C_6H_5}_{JC_6H_4}{>}JOH + H_2O + O.$$

Das in der Lsg. vorhandene Sulfat des Jodosobenzols führt bei gleichem Gedanken zu folgendem Ausdruck:

$$C_6H_5J : \underline{|SO_4 + \begin{matrix}|H|\\|H|\end{matrix}}\begin{matrix}OH\\C_6H_4.JO\end{matrix} = H_2SO_4 + C_6H_5J{<}^{OH}_{C_6H_4J} + O.$$

Freier Sauerstoff entweicht nicht und wird offenbar zur Oxydation eines kleinen Teiles der Substanz verbraucht. Die neue Base erscheint als Abkömmling einer dem Hydroxylamin analog zusammengesetzten hypothetischen Jodbase, $JH_2(OH)$, aber vom Verhalten der Ammoniumbasen, indem beim Zusammentritt mit Säuren das Hydroxyl unter Wasseraustritt eliminiert wird:

$$J{<}^{C_6H_5}_{C_6H_4J}_{OH} + HJ = H_2O + J{<}^{C_6H_5}_{C_6H_4J}_{J}.$$

Vff. erhielten auch das einfachste Glied der neuen Reihe, nämlich die Base $(C_6H_5)_2J(OH)$, deren Struktur sich aus ihrer höchst eigentümlichen Bildungsweise sicher ergiebt. Das Jodhydrat derselben zerfällt bei der trockenen Dest. nahezu quantitativ in Monojodbenzol:

$$(C_6H_5)_2J{-}J = 2C_6H_5J.$$

Das Jodid giebt mit feuchtem Silberoxyd eine in W. ll. Base von stark alkal. Reaktion. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 426—32. 19/2. [1/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

WACHTER.

W. H. Perkin jun. u. **E. Révay**, *Synthese von Inden, Hydrinden und einigen von deren Derivaten.* Beim Erhitzen des durch v. BAEYER und W. H. PERKIN dargestellten Bariumsalzes der Hydrindencarbonsäure für sich oder mit Natriummethylat entsteht Inden und nicht Hydrinden. Das so gewonnene *Inden* hat eine etwas geringere D. u. etwas höheres Brechungs- u. magnetisches Drehungsvermögen, als das aus Kohlenteer abgeschiedene Inden, obwohl beide chemisch nicht unterschieden werden können. Vielleicht sind die beiden Verbb. isomer und entsprechen den Formeln:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>CH \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>CH_2.$$

Die Einw. von Brom auf Hydrindencarbonsäure, sowie eine Anzahl von Ketonen und Derivaten derselben, die aus dieser Säure bereitet wurden; werden beschrieben. (London Chem. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 82. 16/2.) BODLÄNDER.

Hoogewerff u. **van Dorp**, *Über einige Derivate der Camphersäure.* Wird das von WINZER (**90**. II. 102) zuerst dargestellte Camphersäureimid mit 15%iger Natronlauge behandelt, so entsteht das Natriumsalz einer Campheraminsäure, welche mit der bis jetzt bekannten nicht identisch ist und vom Vf. als β-Säure bezeichnet wird. Der F. ist zwar annähernd derselbe, aber die Krystallform eine andere, und durch Erhitzen mit Acetylchlorid (vgl. **93**. I. 566) entsteht eine neue (β)-Cyanlauronsäure, F. 110—113°, während die alte (α)-S. F. 146—149° hat. Auch sind die optischen Eigenschaften der α- und β-Verbb. verschieden. In 6%iger alkoh. Lsg. bei 14° ist:

$[\alpha]_D$ bei α-Campheramins.	+45°
β-Campheramins.	+60°
α-Cyanlaurons.	+67° 30′
β-Cyanlaurons.	+18° 12′.

Beim Erhitzen mit Salpeters. geben beide Campheraminss. dieselbe, und zwar die bekannte Camphersäure. Es geht daraus hervor, daſs die Isomerie nicht auf Verschiedenheiten in der Struktur des Kernes, sondern der Stellung der Carboxylgruppen beruht, und es wird dadurch die von Vff. vertretene Ansicht (l. c.), daſs die Camphers. eine Dicarbons. ist, aufs neue bestätigt. Offenbar haben die zwei Carboxylgruppen eine unsymmetrische Stellung, und die isomeren Derivate folgende Struktur:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH(\alpha)\\COOH(\beta)\end{matrix} \qquad C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2(\alpha)\\COOH(\beta)\end{matrix} \qquad C_8H_{14}<\begin{matrix}CN(\alpha)\\COOH(\beta)\end{matrix}$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH(\alpha)\\CONH_2(\beta)\end{matrix} \qquad C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH(\alpha)\\CN(\beta)\end{matrix}.$$

Die von CLAISEN und MANASSE (**93**. I. 981) durch Erhitzen von Isonitrosocampher mit Salzs. erhaltene Campheramins. scheint identisch mit der β-S. zu sein, wodurch die Stellung der NH_2-Gruppe in dieser und damit auch in der α-S. bestimmt wäre. Für die Umwandlung des Isonitrosocamphers in Campheramins. halten Vff. folgenden Reaktionsverlauf für wahrscheinlich:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}N(OH)\\C{=}O\end{matrix} + H_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH{=}N(OH)\\C(OH){=}O\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C(OH){=}NH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}.$$

Was den Grund der Entstehung der beiden isomeren Campheramins. anlangt, so stellen Vff. darüber folgende Hypothese auf. In dem Camphersäureanhydrid wird das die beiden Carbonylgruppen verbindende O-Atom von einer Carboxylgruppe stärker angezogen. Es entsteht daher aus:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2(\alpha)\\COOH(\beta)\end{matrix}.$$

Dasselbe gilt beim Camphersäureimid für die verbindende Imidgruppe. Daher:

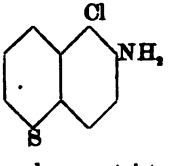
$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + NaOH = C_8H_{14}<\begin{matrix}COONa\ (a)\\CONH_2\ (b)\end{matrix}.$$

Vielleicht ist dies ein allgemein gültiger Satz für Dicarbonss. mit unsymmetrisch stehenden Carboxylgruppen. Wenigstens glauben Vff., aus Hemipinsäureimid + NaOH eine andere Aminsäure bekommen zu haben, als durch Einw. von NH_3 auf das Anhydrid entsteht. Vff. verfolgen diese Unters. weiter. (Sep. v. Vf. 20/2.) MUHLERT.

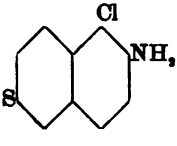
W. A. Tilden u. **H. E. Armstrong**, *Die Untersuchung der isomeren Naphtalinderivate.* Die Unterss. über das die Substitution des Naphtalins beherrschende *Alphagesetz* sind wesentlich durch die Arbeit von CLEVE (**93**. II. 919) über das Verhalten der Chloride der Chlornaphtalinsulfosäuren bei der Nitrierung gefördert worden. Die Vff. geben eine tabellarische Übersicht über die von CLEVE erhaltenen Ergebnisse. Bei den α-Chlorsäuren nimmt, wie diese Unterss. ergeben, die Nitrogruppe immer die „entgegengesetzte" α-Stellung, und nur in zwei Fällen wurden β-Verbindungen erhalten. Bei den β-Chlorsäuren nimmt die Nitrogruppe die dem β-Chloratom benachbarte α-Stellung ein. Die bei der Sulfonierung erhaltenen Resultate sind hiervon sehr verschieden, doch ist es zweifellos, daſs im Fall der Sulfosäuren die Bildung von β-Säuren auf sekundäre Umlagerung zurückzuführen ist. Man nimmt vielfach an, daſs, wenn die Sulfonierung bei hoher Temperatur u. in Ggw. eines Überschusses von Säure erfolgt, α-Sulfongruppen abgespalten werden, und die Sulfonierung in β-Stellung erfolgt. ARMSTRONG u. WYNNE haben aber keinen Beweis der direkten Sulfonierung der β-Stellung aufgefunden und nehmen an, daſs die Bildung von β-Säuren entweder durch isomere Umlagerung erfolgt oder, was meist der Fall ist, zurückzuführen ist auf Polysulfonierung und darauf folgende Hydrolyse. Letzteres findet z. B. bei der Bildung der β-Sulfosäure statt. Es wurde früher darauf hingewiesen, daſs zwei Sulfongruppen in den Naphtalinkern weder in benachbarte, noch in p-, noch in peri-Stellung eintreten können. Es wurden im letzten Jahre drei Naphtalindisulfosäuren, die nicht durch direkte Sulfonierung erhalten werden können, nämlich die 1 : 2-, 1 : 4- und 1 : 1′-Säure, sowie die 2 : 3 : 2′-Naphtalintrisulfosäure untersucht.

Von den drei durch Sulfonierung von salzsaurem Chlor-β-naphtylamin erhaltenen Säuren können II. und III. durch Umwandlung aus I. gewonnen werden, nicht aber II. aus III. oder III. aus II.

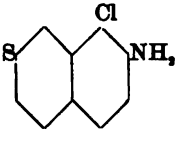
I.



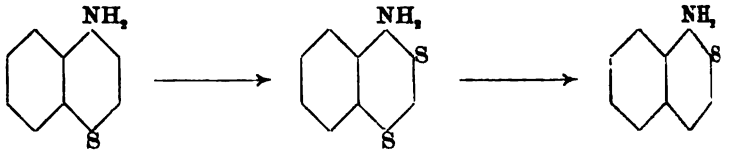
II.



III.



Bemerkenswert ist, daſs bei der Bildung der Säuren II. und III. Chlornaphtylamindisulfosäuren als Nebenprodd. auftreten; die Unters. dieser Verbb. hat den weiteren Beweis geliefert, von wie komplexer Natur die Erscheinungen sind, die bei der Bildung von β-Sulfosäuren auftreten. Ein anderer hierher gehöriger Fall ist die Bildung von 1 : 2-α-Naphtylamin-β-sulfosäure aus Naphtionsäure (1 : 4), welche durch Erhitzung des Natriumsalzes der letzteren auf etwa 200° erfolgt. Anscheinend bildet sich dabei als Zwischenprod. eine Disulfosäure, welche dann unter Bildung der o-Säure hydrolysiert wird:



Die Disulfosäure kann entweder bei direkter Einw. von 2 Mol. der Monosulfosäure auf einander entstehen oder durch die Einw. von saurem Sulfat, welches wegen der unvermeidlichen Ggw. von Spuren von W. im Salz gebildet worden ist. Es ist thatsächlich von CONRAD und FISCHER beobachtet worden, daſs aus wasserhaltigem 1 : 2 : 4-α-naphtoldisulfosaurem Kali beim Erhitzen das o-Monosulfonat entsteht. Die gröſsere Beständigkeit des o-Sulfonats im Vergleich mit dem p-Sulfonat, welche hieraus im Falle des Naphtols und des Naphtylamins hervorgeht, ist bemerkenswert wegen der groſsen Unbeständigkeit der entsprechenden Benzolderivate und beweist, daſs die bloſse Nachbarschaft einer Amido- oder einer Hydroxylgruppe noch keine Ursache der Unbeständigkeit ist. Die besonderen Eigentümlichkeiten der β-Sulfosäurederivate des Naphtalins sind zweifellos eine Folge der besonderen Struktur des Naphtalinkerns.

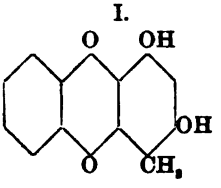
Interessante Resultate wurden bei Untersuchung der *Einwirkung von Brom auf β-Naphtolderivate* erhalten. Läſst man auf eine wss. Lsg. des Kaliumsalzes der 2 : 2′-β-Naphtolsulfosäure Brom selbst im groſsen Überschuſs einwirken, so wird das Kaliumsalz von Bromhydroxynaphtachinonsulfosäure nebst einer kleinen Menge von Dibromhydroxynaphtachinon erhalten. Erwärmt man aber eine wss. Lsg. des so gewonnenen Chinonsulfonats mit Brom, so wird es zu bromierter Sulfophtalsäure oxydiert. Offenbar hat im ersteren Falle die Ggw. des überschüssigen HBr die oxydierende Einw. des Broms verhindert. Es ist ferner leicht, ein Monobromsulfonat und ein Chinonsulfonat zu erhalten durch die Einwirkung von Brom auf eine wss. Lsg. von SCHAEFFER's Salz, aber die Darst. der intermediären Di- und Tribromsulfonate ist sehr schwierig. Suspendiert man dagegen das Salz in HCl, so wird es leicht vollständig in Tribromsulfonat verwandelt, und die Bildung von Chinonsulfonat ist vermieden. Wird 2 : 3′-β-Naphtolsulfosäure in HCl gelöst, so wird sie leicht durch bloſse Zufügung eines Überschusses von Brom vollständig in Tetrabrom-β-naphtol verwandelt. Da das Prod. der Einw. eines Überschusses von Brom auf β-Naphtol ein schwer trennbares Gemisch des Tri- und Tetrabromnaphtols ist, so ist die Einw. von Brom auf die Sulfosäure ein geeigneteres Mittel, zum Tetrabrom-β-naphtol zu gelangen. Die Leichtigkeit, mit welcher Brom in Ggw. von HCl die Sulfogruppe aus der Säure verdrängt, während es das Salz nicht angreift, ist höchst bemerkenswert. (VII. Report of the Committee. British Association. (Section B.) Nottingham Meeting 1893; Chem. News **69**. 75—78. 16/2.) BODLÄNDER.

Edward Schunck u. **Leon Marchlewski**, *Ruberythrinsäure*. Dieses Glykosid wird, wie alle bisher bekannten Glykoside, durch Phenylhydrazin nicht angegriffen und enthält daher keine Aldehydgruppe. Seine Konstitution muſs deshalb durch eine Formel ausgedrückt werden, die mit der TOLLENS'schen Glykoseformel in Übereinstimmung ist. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Ggw. von Ätznatron liefert Ruberythrinsäure je nach der Konzentration der Natronlauge ein Hepta- oder ein Hexabenzoylderivat. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 71.) BODL.

Edward Schunck u. **Leon Marchlewski**, *Konstitution des Rubiadins*. Rubiadin giebt bei Dest. mit Jodwasserstoff kein Methyljodid und bleibt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180° unverändert. Daraus ergiebt sich, daſs Rubiadin keine Methoxygruppe, sondern eine direkt an den Kern gebundene Methylgruppe enthält. Bei

der Oxydation mit Chromsäure giebt Rubiadin Phtalsäure, u. daraus folgt, daſs die Methyl- und die Hydroxylgruppen an denselben Kern gebunden sind. Diese und andere früher mitgeteilte Thatsachen (**93**. II. 280. 490) machen es gewiſs, daſs Rubiadin mit keinem möglichen Methylalizarin oder Methylchinazarin identisch sein kann, und daſs es als ein Methylpurpuroxanthin aufgefaſst werden muſs. Es sind demnach zwei Formeln möglich, deren eine aber dadurch ausgeschlossen wird, daſs bei Kondensation von Benzoësäure mit m-Dihydroxy-p-toluylsäure eine Substanz erhalten wird, welche zwar in mancher Hinsicht dem Rubiadin gleicht, aber im F. des Prod. und seiner Acetylderivate sich davon unterscheidet. Es bleibt demnach für das Rubiadin nur die Formel I. übrig. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 70—71. 9/2.)

I.



BODLÄNDER.

Edward Schunck und **Leon Marchlewski**, *Die Monoalkyläther des Alizarins. Monomethylalizarin* hat F. 228—229° u. giebt ein bei 186—187° schm. Acetylderivat. *Monoäthylalizarin* hat F. 188—189°, u. sein Acetylderivat hat F. 141°. Es ist wahrscheinlich, daſs in diesen Verbb. das Alkyl das H-Atom der β-Hydroxylgruppe verdrängt hat. Versuche, die diesen isomeren Äther des Alizarins darzustellen, blieben erfolglos. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 71. 9/2.) BODLÄNDER.

Martin Freund und **Paul Beck**, *Zur Kenntnis des Akonitins.* (Vorläufige Mitteilung.) Dem Akonitin kommt nach Vffn. die Formel $C_{34}H_{45}NO_{11}$, resp. $C_{34}H_{47}NO_{11}$ zu, wie sich aus den Analysen der Base selbst und der Salze, zumal des Goldsalzes, und aus der Zus. der bei der Spaltung des Alkaloids gewonnenen Prodd. ergiebt.

DUNSTAN und seine Mitarbeiter hatten die Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$, WRIGHT die Formel $C_{32}H_{43}NO_{12}$ gefunden.

Beim mehrstündigen Kochen von Akonitin mit W. wird das Alkaloid zersetzt, wobei das *Benzoat des Isakonitins*, $C_{32}H_{51}NO_{12}$ (F. 202—203°), *Akonin*, $C_{25}H_{41}NO_9$, und Essigsäure auftreten. EHRENBERG und PURFÜRST (**92**. II. 219) hielten den Körper (F. 202—203°) für ein Gemisch der Benzoate zweier Basen. Das Isakonitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$, und die Benzoësäure bilden sich hierbei nach den Gleichungen:

$$C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O = CH_3.COOH + C_{32}H_{45}NO_{10}.$$
$$C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O = C_6H_5.COOH + C_{27}H_{43}NO_{10}.$$

Letzterer Körper, $C_{27}H_{43}NO_{10}$, konnte nicht isoliert werden, da sich derselbe scheinbar leicht unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Akonin, $C_{25}H_{41}NO_9$, zersetzt; die gleiche Verb. entsteht auch beim Kochen des Isakonitins (Pikroakonitin) mit alkohol. Kaliumhydrat:

$$C_{32}H_{45}NO_{10} + H_2O = C_6H_5.COOH + C_{25}H_{41}NO_9.$$

Das Isakonitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$ (nach DUNSTAN, $C_{33}H_{45}NO_{12}$), ist mit dem Pikroakonitin (nach WRIGHT, $C_{31}H_{45}NO_{10}$) identisch, welch' letzteren Namen Vff. wegen des bitteren Geschmackes zu belassen vorschlagen. Der Name Isakonitin ist fallen zu lassen, da der Körper kein Isomeres des Akonitins ist.

Das Akonitin selbst ist als Acetylbenzoylakonin, $C_{25}H_{39}NO_9{<}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.C_6H_5\end{matrix}$, aufzufassen, und ist daher die Angabe von DUNSTAN und PASSMORE zu bezweifeln, daſs durch Benzoylieren von Akonin sich Apoakonitin bilde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 433—36. 19/2. [8/2.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Wyndham R. Dunstan und **F. H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. IX. Die Einwirkung der Wärme auf Akonitin* (vgl. S. 470). Bei

längerer Erwärmung auf seinen F. 188—190° verliert *Akonitin* etwa 10% sein Gewichtes an Essigsäure, wobei nach der Gleichung:

$$C_{33}H_{45}NO_{12} = C_2H_4O_2 + C_{31}H_{41}NO_{10}$$

ein neues, *Pyrakonitin* genanntes Alkaloid entsteht. Dasselbe bildet einen amorph Firnis, der in W. wl. ist, ll. aber in Chlf., A. und Ä. Es ist optisch inaktiv u nicht giftig. In Säuren l. sich das Alkaloid und bildet dabei krystallisierte Sa Das Bromhydrat, $C_{31}H_{41}NO_{10}HBr$, bildet prismatische Krystalle vom F. 280°, ist in W. und A., unl. in Ä., wird am besten aus einem Gemisch von A. und Ä. krystallisiert und ist in wss. Lsg. linksdrehend $[\alpha]_D = -46{,}47°$. Das Chlorhy krystallisiert aus einem Gemisch von A. und Ä. in Rosetten u. hat F. 249°; ähn ist das Jodhydrat, welches an der Luft gelb wird und F. 220,5° besitzt. Die L dieser Salze haben einen bitteren Geschmack, sind aber nicht giftig, wenigstens n in kleinen Dosen. Das Aurichlorid, $C_{31}H_{41}NO_{10}.HAuCl_4$, wird als hellgelber Nd. Zus. von Goldchlorid zu einer Lsg. des Chlorhydrats niedergeschlagen; ein Aurich derivat konnte nicht erhalten werden. Beim Erhitzen mit verd. Säuren oder mit im geschlossenen Rohre werden Pyrakonitin und seine Salze leicht hydrolys Ätzalkalien verseifen das Alkaloid schnell selbst in der Kälte, aber NH_3 bewirkt Verseifung nur sehr langsam. Die einzigen Prodd. der Verseifung sind *Benzoes* und ein als *Pyrakonin* bezeichnetes neues Alkaloid:

$$C_{31}H_{41}NO_{10} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{24}H_{37}NO_9.$$

Pyrakonin ist eine amorphe Base, die in manchen Eigenschaften dem Ak ähnlich ist. Sie ist l. in W. u. in Ä., die wss. Lsg. hat einen süfslichen Geschm und ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -90{,}99°$. Die Salze sind krystallinisch und in W. Das Chlorhydrat $C_{24}H_{37}NO_9.HCl + H_2O$ krystallisiert aus W. in Würfeln, schm bei 159° und ist in W. und in A. l., die wss. Lsg. ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -102{,}$ Das Golddoppelsalz ist ein hellgelber, amorpher Nd. — Ebenso wie das freie Ako gehen auch dessen Salze bei Erhitzung auf 190° unter Abspaltung von Essigsäure Pyrakonitin über. Isakonitin und Akonin erleiden eine solche Zers. nicht. Die A spaltung von Essigsäure aus dem Akonitin kann vielleicht zur Bestimmung Alkaloids benutzt werden. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 70. 9/ Bodländer.

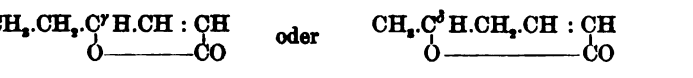
Wyndham R. Dunstan und **F. H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis Akonitalkaloide. X. Fernere Beobachtungen über die Umwandlung von Akonitin Isakonitin* (vergl. vorst. Ref.). Wie die Vff. früher gezeigt haben, werden gew Salze des Akonitins bei Erhitzung ihrer schwach angesäuerten Lsgg. auf 100° a mählich in Salze des Isakonitins verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt mit gro Schnelligkeit und Vollständigkeit, wenn man eine neutrale wss. Lsg. in einem g schlossenen Rohre 2—3 Stunden auf 120—130° erwärmt; das Isakonitin kann a der durch NH_3 alkalisch gemachten Lsg. durch wiederholte Extraktion mit Ä. a gezogen werden. Das Isakonitin ist ein Zwischenprod. der Umwandlung des Akonit in Akonin sowohl bei der Hydrolyse durch Säuren, als durch W. allein. Dafs au bei der Hydrolyse durch Alkalien Isakonitin ein Zwischenprod. ist, konnte weg der Geschwindigkeit der Bildung von Akonin bisher nicht nachgewiesen werd Fügt man zu einer wss. Lsg. eines Akonitinsalzes einen beträchtlichen Überschu einer wss. Natronlsg. und läfst das gefällte Alkaloid in Berührung mit der ver Natronlauge in der Kälte stehen, bis sich etwas von dem Alkaloid gel. hat, so kan durch Ä. neben unverändertem Akonitin eine beträchtliche Menge Isakonitin au gezogen worden. Das nicht giftige Akonin ist daher ein Prod. der Hydrolyse d nicht giftigen Isakonitins, in welches sich Akonitin primär verwandelt. — Eben wie das feste Akonitin und seine Salze bei der Erhitzung Essigsäure abspalten, th

dies auch die wss. Lsgg. derselben. Die Vff. sind damit beschäftigt, die Menge und den Ursprung der unter wechselnden Bedingungen abgespalteten Essigsäure festzustellen und zu ermitteln, ob Pyrakonitin in entsprechenden Mengen dabei entsteht. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 70. 9/2.) BODLÄNDER.

O. Döbner, *Über das flüchtige Öl der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure.* Im Safte der Vogelbeeren, der Früchte von Sorbus aucuparia entwickelt sich neben Äpfelsäure das Vogelbeeröl, nach A. W. HOFMANN eine schwache Säure der Zus. $C_6H_8O_2$ (K. 221°, D^{15}. 1,068) und von ihm *Parasorbinsäure* genannt. Diese geht nach HOFMANN beim Erwärmen mit Ätzalkalien in die isomere krystallinische *Sorbinsäure* über, welcher nach Vf. (**90**. II. 443) infolge ihrer Spaltung mittels $KMnO_4$ in Traubensäure und Acetaldehyd die Formel $CH_3.CH : CH.CH : CH.COOH$ zukommt.

Nach MÜNZEL ist das flüchtige Vogelbeeröl in den ganz unreifen, noch grünen Vogelbeeren noch nicht vorhanden und entwickelt sich erst bei beginnender Gelbfärbung der Beeren neben Äpfelsäure. Letztere schwindet bei fortschreitender Reife, und tritt hierbei Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$, u. Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, auf. Diese beiden Prodd. und Vogelbeeröl sind von beginnender Gelbfärbung der Beeren an stationär.

Sorbinöl (Parasorbinsäure), $C_6H_8O_2$ (K. 221° bei gewöhnlichem Druck; 136° bei 30 mm; D^{21}. 1,0628, farbl. Öl, allmählich sich gelb färbend, bei gewöhnlicher Temperatur schwacher, angenehmer Geruch, im Dampfzustand äufserst stechend auf Augen u. Geruchsorgan wirkend; l. in W.; ll. in A., Ä.; Rk. neutral; nach längerem Aufbewahren schwach sauer), wird mittels $KMnO_4$ zu Oxalsäure oxydiert, löst sich in Na_2CO_3-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur ohne CO_2-Entwicklung (erst beim Erhitzen tritt CO_2 auf), u. deuten auch die Eigenschaften der Salze auf eine laktonartige Struktur der Parasorbinsäure hin. Die Parasorbinsäure addiert zwei Bromatome, enthält demnach nur eine doppelte Bindung; ferner dreht sie die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ($[\alpha]_D$ = +40,8 nach MÄRCKER), besitzt also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Verbrennungswärme der Parasorbinsäure beträgt nach STOHMANN 758,4 Cal., ist also, wie bei allen labilen Modifikationen, höher als jene der festen Sorbinsäure (743,4 Cal.). Nach dem ganzen Verhalten kommt dem Sorbinöl eine der beiden Formeln:



zu, und wäre demnach dasselbe das Lakton einer γ- oder δ-Oxyhydrosorbinsäure. Die erst nach Wochen in der wss. Lsg. auftretende schwach saure Rk. spricht für ein γ-Lakton. Entscheidend für eine der beiden Formeln wird jedoch die Reduktion zu γ- oder δ-Caprolakton sein. Der Übergang des Sorbinöles in Sorbinsäure geschieht am glattesten durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. des Öles u. Verseifen des Esters.

Hinsichtlich der physiologischen Wirkung des Sorbinöles zeigte sich nach HARNACK, daſs 1 g Öl, in den Magen eines kleinen Hundes gebracht, Erbrechen u. Salivation (Speichelfluſs) verursacht. Beim Verhüten des Erbrechens zeigt sich leichter Rauschzustand, Unsicherheit in den Hinterextremitäten etc., was aber bald vorübergeht. 1 g Sorbinsäure war hingegen ganz unwirksam.

Salze der Parasorbinsäure: 1. *Bariumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba$ (sirupös, dann hornartig, l. in W.), leitet sich von einer Oxyhydrosorbinsäure ab, erhalten durch Kochen des Sorbinöles mit Barytwasser etc. — 2. *Calciumsalz*, amorph, ll. in W. etc. Aus den Salzen wird durch Säuren das Sorbinöl wieder ausgeschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 344—51. 19/2. [29/12. 93.] Halle. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. J. Hummel und **W. Cavallo**, *Der Farbstoff der indischen Farbe „Tesu“.* Die gelbe Farbe besteht aus den getrockneten Blüten von Butea frondosa. Das Färbevermögen der Blüten ist ziemlich gering, wird aber durch Kochen mit verd. Säuren vermehrt, wodurch das darin enthaltene Glykosid hydrolysiert wird. Durch Kochen des wss. Extrakts mit H_2SO_4, Ausziehen mit Ä. und Reinigung durch Krystallisation aus A. und W. wurde etwa 1% einer Substanz erhalten, die in fast farblosen Nadeln krystallisiert und, schnell erhitzt, bei 217° schm. Die Analyse (65,5 bis 65,65% C, 4,93—4,67% H) führt zu der Formel $C_{15}H_{14}O_5$. Die Unters. wird fortgesetzt. (London Chem. Soc. [18/1.*]; Chem. News **69**. 71. 9/2.) BODLÄNDER.

Agrikulturchemie.

Fälschung *von Thomasschlackenmehl.* Um Zusätze von Mineralphosphaten zu verdecken und dem verfälschten Schlackenmehl die schwärzliche Farbe des echten zu geben, fügt man einige Prozente gemahlener Steinkohlen hinzu. In einer derartigen Probe fand LOGES 15,6% P_2O_5 und 24% CaO, wovon 18,4% an P_2O_5 gebunden waren, während der Rest als $CaCO_3$, $CaSO_4$ und CaF_2 zugegen war. D. 2,2. Beim Erhitzen auf einer Eisenplatte verbrennt die Kohle und hinterläfst das gelbliche Phosphatpulver. Diese Rk. ist jedoch nicht charakteristisch, da man auch feuerbeständige Schlacke zumischen kann. Derartiges Schlackenmehl wird euphemistisch: Phosphatiertes Schlackenmehl genannt, enthält aber weit weniger l. P_2O_5 als echtes. (Rev. intern. falsific. **7**. 80—81.) HEFELMANN.

A. Hébert, *Stalldünger.* Vf. hat die Zers. des Strohes unter verschiedenen Umständen untersucht. Zur Entstehung einer Sumpfgasgärung im Dünger ist alkal. Rk. der Jauche notwendig. Kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak in gleichen Mengen oder das Vorherrschen eines dieser Salze scheinen den Prozefs in gleicher Weise zu begünstigen. Ungehinderter Luftzutritt scheint ohne wesentlichen Einfluſs auf diese Gärungen zu sein. Das der Gärung unterworfene Stroh verliert zunächst ganz oder teilweise die leichter zersetzbaren Stoffe: Fett, Gummi, Gerbsäure, Glykose, Dextrin, darauf die Cellulose und Xylose. Bei der gewählten Versuchsanordnung war ein Teil des Ammoniakstickstoffs in organische Form verwandelt, ein Teil des Gesamtstickstoffs frei geworden. In einem gut feucht gehaltenen Düngerhaufen war nie die geringste Menge Ammoniak in den im Inneren des Haufens vorhandenen Gasen wahrnehmbar. Die Anfeuchtung des Düngers mit Jauche hat den Zweck, nicht nur den Verlust an Ammoniak zu verhindern, sondern auch die Sumpfgasgärung zu begünstigen. (Annales agronomiques **18**. 537; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 82—83. Februar.) SACHSSE.

E. W. Hilgard, *Die chemische und physikalische Untersuchung von Böden.* Die chemische Bodenuntersuchung, der man in Europa meist geringen Wert für die Abschätzung des Bodens zuschreibt, hat für die nahezu jungfräulichen Boden des Westens der Vereinigten Staaten groſse Bedeutung. Für die Probenahme und die Unters. werden detaillierte Vorschriften angegeben. Die lichte Maschenweite des Siebes, durch welches der feine Boden für die Unters. gewonnen wird, beträgt zweckmäſsig 0,5 mm. Als Lösungsmittel zur Bestimmung der für die Pflanze disponiblen Nährstoffe dient eine HCl vom D. 1,115, da Verss. ergeben haben, daſs diese Kons. das Maximum der lösenden Kraft besitzt. HCl wurde gewählt, weil diese Säure etwa ebenso starkes Lösungsvermögen besitzt, wie Oxalsäure, welche vermutlich die in den Pflanzenwurzeln wirksame lösende Substanz ist. Groſse Bedeutung hat der Kalkgehalt für die Güte des Bodens. Alle jungfräulichen Böden mit hohem Nährstoffgehalt sind sehr fruchtbar, aber nicht alle Böden mit geringem Nährstoffgehalt

sind unfruchtbar. Die Bedeutung der einzelnen im jungfräulichen Boden vorhandenen Nährstoffe für die Bestimmung der Fruchtbarkeit der Böden wird auf Grund der Erfahrungen des Vfs. dargelegt. (Worlds Congress of Chemists [24/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **16**. 34—47.) BODLÄNDER.

W. M. Borzuchowski, *Die Beziehungen zwischen dem Gehalte der abschlämmbaren Teilchen des Bodens an Pflanzennährstoffen und dessen Fruchtbarkeit.* Vf. hat drei Bodenproben (Geschiebelehm von Sektion Markranstädt bei Leipzig) mit 10%ig. Salzsäure behandelt und den Auszug analysiert. Dabei ergaben sich keine Beziehungen zwischen den Gehalten an landwirtschaftlich wichtigen Nährstoffen (Kali und Phosphorsäure) und der praktisch festgestellten Fruchtbarkeit dieser drei Bodenproben, denn der am wenigsten fruchtbare Boden zeigte einen gröfseren Gehalt an jenen Wertbestandteilen, als der fruchtbarste Boden. Dasselbe Ergebnis stellte sich auch heraus, als statt der 10%igen HCl 20%ige Citronensäure zur Extraktion des Bodens benutzt wurde. Dagegen liefs sich erkennen, dafs die Menge der durch 10%ig. Salzsäure in den abschlämmbaren Teilen gelösten Pflanzennährstoffe im engsten Zusammenhange mit der Fruchtbarkeit des Bodens steht. Namentlich beim Vergleiche der Analyse der feinsten Teile (unter 0,01 mm Korngröfse) sieht man einen vollständigen Einklang mit der praktischen Bonitierung der drei Böden. Die abschlämmbaren Teile sind wegen ihrer feinen Verteilung als zugängliche Pflanzennährstoffe oder als Träger derselben anzusehen. Unterwirft man sie der chemischen Analyse, so kann man daraus auf die Menge der der Pflanze zugänglichen Nährstoffe einen ziemlich sicheren Schlufs ziehen. (Inaug. Diss. Leipzig 1893. 1—42.) SACHSSE.

Woods und **Phelps**, *Wirkung der Stickstoffdüngung auf Gras.* Auf einem seit Jahren mit Gras bestellten, ungedüngten Felde, das hauptsächlich Thimothee, Straufsgras (Agrostis vulgaris) und Wiesenrispengras (Poa pratensis) trug, wurden von 1890 bis 1892 Versuche über die Wirkung N-haltiger Dünger angestellt. Die Düngung erfolgte in jedem Frühjahre. Die Witterung war 1890 am günstigsten. In den beiden folgenden Jahren nahm die Menge der feinen Gräser, namentlich des Wiesenrispengrases, stetig zu. Die Erträge waren daher auf allen Parzellen im ersten Jahre am höchsten. Mineraldüngung allein begünstigte den Kleewuchs, auf allen anderen Parzellen war der Kleeanteil gering. N-Düngung wirkte vorzugsweise auf die Gräser. Der Proteïngehalt der Ernte wurde namentlich durch die stärkere N-Düngung gesteigert. Die Gesamtmenge des in der Düngung zugeführten und des geernteten N betrug in den drei Jahren pro Hektar:

Parzelle	1	2	3	4	5
Zugeführt Kilogramm . . .	—	—	84	168	252
Geerntet Kilogramm	56,04	102,0	139,0	200,6	229,8

(STORR's School Agric. Exp. Stat. **5**. 36; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 90—91. Februar.) SACHSSE.

Harvey W. Wiley, *Das Schwinden und die Erhaltung der Pflanzennährstoffe.* Den Fortschritten der Agrikulturchemie in der Erkenntnis des Wertes der Pflanzennährstoffe, der Quellen, aus denen dieselben zu gewinnen sind, und der Mittel, durch die ihrem Verlust vorzubeugen ist, wird es gelingen, dafs bei geeignetem Klima die aus einer bestimmten Ackerfläche gewonnene Ernte nahezu ohne Grenze gesteigert werden kann. Exportieren sollte ein Land aber nur Zucker, Öl und Baumwolle, da durch andere Prodd. der Boden des Landes dauernd verarmt wird. Das zeigt sich jetzt schon in manchen Gegenden des westlichen Nordamerikas, deren Boden durch den Raubbau der Erschöpfung nahe gebracht ist. Die Kultur der Felder führt aufser

den chemischen Verlusten mechanische infolge der Fortführung von Ackerboden durch Regen mit sich. Das unbebaute, mit Wald oder Gras bedeckte Feld ist vor diesen mechanischen Verlusten weit mehr geschützt, als das in bestimmten Perioden nackte bebaute Feld. Einen Schutz gewährt Düngung mit Kalk, wegen dessen die Suspension der thonigen Bestandteile verringernder Wirkung. Noch gefährlicher als der mechanische kann der durch die Zirkulation der Bodenwässer hervorgerufene Verlust an löslichen Bestandteilen werden. Auch hiergegen bietet die Düngung mit Kalkcarbonat einen gewissen Schutz; sehr nachteilig ist es, wenn der Boden lange Zeit brach liegt, weil die Pflanzendecke auch gegen die Fortführung löslicher Substanzen einen Schutz gewährt. Die unvermeidlichen Verluste, die der Acker durch Fortführung gelöster Stoffe erleidet, können bis zu einem gewissen Grade für die Weltwirtschaft aufgehoben werden, wenn die Prodd. des Meeres, in welchem sich die gelösten Pflanzennährstoffe sammeln, für die Landwirtschaft mehr nutzbar gemacht werden, als es bisher geschieht. Es wird besonders auf den Düngewert der Meeresalgen u. der Seefische hingewiesen. Sodann werden die natürlichen Ansammlungen von Düngemitteln, wie Salpeter, Phosphate und Kalisalze, besprochen, und die Theorien über die Art, wie diese Ansammlungen zu stande kamen, werden diskutiert. Durch die beständige Neubildung von Stickstoffverbb. in der Atmosphäre u. durch die Wurzelknöllchen der Leguminosen wird bei sorgfältiger Vermeidung von Verlusten die Menge der durch den Ackerbau erzeugten Nährstoffe fast ohne Grenze gesteigert werden können. Verarmung an wichtigen Bodenbestandteilen kann lokal infolge irrationeller Wirtschaft eintreten, aber eine universelle Gefahr, daſs die Menschheit bei Zunahme der Bevölkerung einst nicht genügende Nahrung finden wird, besteht nicht. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 1—31.)

BODLÄNDER.

Cyrill Mitrakev, *Düngungsversuche mit schwefelsaurem Ammoniak zu Hafer.* Durch eine einseitige N-Düngung wurde der Proteïngehalt der Körner erhöht, der Gehalt an Fett und N-freien Extraktstoffen dagegen erniedrigt. Von den vier zu den Versuchen benutzten Hafersorten haben Leutewitzer Gelbhafer und Bestehorns Überfluſs die höchsten Erträge geliefert, dann kommt Duppauer und zuletzt Beselers Hafer. Die hohen Erträge haben kleine Körner, aber hohen Proteïngehalt. Die ertragreichen Hafervarietäten haben gröſsere, aber proteïnärmere Körner, als die weniger ertragreichen. Haferkörner mit hohem Hektolitergewicht sind an Proteïn reicher, als solche mit niedrigerem Hektolitergewicht. Die kleinkörnigen Hafersorten sind proteïnreicher, als die groſskörnigen. Die kleinen Körner des auf reichem Boden gewachsenen Hafers sind proteïnreicher, als die groſsen, während die kleinen Körner des auf dürftigem Boden gewachsenen Hafers proteïnärmer sind. Die kleinen Körner sind an Fett reicher, als die groſsen. Mit dem Ansteigen des Proteïns nimmt der Gehalt an Fett u. an N-freien Extraktstoffen ab. (Inaug. Diss. Leipzig 1892. 1—41.)

SACHSSE.

Gustav Waechter, *Die Entbitterung der Lupinen.* SOLTSIEN hat neuerdings noch ein anderes Entbitterungsverfahren angegeben, bei dem statt des in dem früheren Verf. (**91**. II. 825) angewandten Salmiakgeistes eine billigere Auslaugeflüssigkeit, nämlich Kalkwasser, empfohlen wird. Man läſst nach dieser neueren Vorschrift 50 kg Lupinen in 150 kg Kalkwasser in einem gut bedeckten Gefäſse quellen, wobei man früh, mittags und abends einmal durchrührt. Nach spätestens 24 Stdn. müssen die Lupinen gequollen sein, worauf man die Fl. erneuert. Es genügen nunmehr 100 kg Kalkwasser. Nach 12 Stunden wird zum zweiten Male abgegossen. Der zweimalige Kalkaufguſs genügt gewöhnlich, z. B. bei blauen Lupinen, während gelbe bisweilen drei Aufgüsse brauchen, wozu man wieder 100 kg Kalkwasser anwendet, die man unter zweimaligem Umrühren 6 Stunden auf den Lupinen stehen läſst. Jedenfalls muſs der zweite Aufguſs nach 12-stünd. Stehen rotes Lackmuspapier noch stark bläuen, sonst ist der dritte Aufguſs noch zu machen. Nach dem zweiten oder

dritten Abgiefsen werden jetzt 100 kg k. W. aufgegossen, das möglichst weich sein mufs. Zu diesem Zweck unterwirft man es einer besonderen Behandlung, indem man demselben zur Bindung der freien CO_2 5 kg oder auch 10 kg Kalkwasser zusetzt. Dieser Wasseraufgufs, mit dem die Lupinen jedesmal tüchtig durchgerührt werden, wird ungefähr einstündlich erneuert, bis das W. nicht mehr gelb gefärbt wird. Es pflegt dies nach neunmaligem Wasseraufgufs der Fall zu sein. Zur Beseitigung der letzten Spuren des Kalkwassers werden die Lupinen darauf noch einmal mit k. W. durchgerührt, das nach 2 Stdn. abgegossen wird.

Die Verss. des Vfs. beziehen sich nun namentlich auf die Frage, wie die so entbitterten Lupinen sich als Futtermittel bewähren. Als ausschliefsliches Kraftfutter für Milchvieh haben sich die entbitterten Lupinen hiernach nicht bewährt, da gröfsere Lupinengaben eine ungünstige Wirkung auf die Milchsekretion haben. Vergleichende Verss. zwischen den entbitterten Lupinen und Erdnufskuchenmehl fielen zu Ungunsten der Lupinen in bezug auf die Milcherträge aus. Auch die Qualität der bei ausschliefslicher Lupinenfütterung gelieferten Milch war etwas geringer, als die Qualität der Milch bei Erdnufskuchenfütterung. Trotz alledem stellt Vf. der Brauchbarkeit des neuen Lupinenentbitterungsverfahrens im Vergleich mit den anderen schon bekannten Methoden ein sehr günstiges Zeugnis aus. (Inaug. Diss. Leipzig 1893. 1—106.) Sachsse.

Backhaus, *Forschungen auf dem Gebiete der Milchviehhaltung.* Vf. hat exakte Beobachtungen der einzelnen Kühe der Weender Milchviehherde auf ihre qualitative u. quantitative Milchergiebigkeit angestellt und bringt dadurch den praktischen Beweis, dafs eine fortlaufende Unters. der Milch einzelner Kühe in gröfseren Viehbeständen ohne erheblichen Arbeits- und Kostenaufwand recht wohl möglich ist. Vf. knüpft hieran Verss. über die Verwertung süfser Magermilch zur Lämmermast, deren Resultate nach der angestellten Rentabilitätsberechnung wohl nicht sehr hoffnungsvoll erscheinen. Bezüglich der Beeinflussung des Fettgehaltes der Milch durch verschiedene Kraftfuttermittel kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs, um Veränderungen in dem Fettgehalte der Milch zu erzielen, überhaupt wenig durch die Art der Fütterung zu erreichen ist, und dafs, wenn durch derartige Kraftfuttermittel eingewirkt werden soll, dies mit gröfseren Quantitäten geschehen mufs. Einen grofsen Einflufs hat die Körperpflege auf das Milchvieh. Man kann aus den Verss. das Fazit ziehen, dafs durch eine gute Körperpflege bei Milchvieh eine bei einzelnen Tieren sehr verschiedene, im allgemeinen aber ziemlich beträchtliche Mehrproduktion stattfindet, die namentlich bei mittleren Preisen und Löhnen die Kosten dieser Pflegearbeit reichlich aufwiegt. Auf sehr bedeutende Mehrerträge an Milch durch eine sorgfältigere Körperpflege wird man allerdings nicht rechnen können. (J. Landw. **41**. 305—42. 12/2. Göttingen.) Sachsse.

J. Neumann, *Die Assimilation anorganischer Nährstoffe im Tierkörper.* Vf. stellte sich die Aufgabe, einem noch im Wachstume befindlichen Tiere (Kalb) zu einem dem Bedarf desselben an Mineralstoffen reichlich deckenden Futter die beiden anorganischen Nährstoffe, Kalk und Phosphorsäure, beizugeben, und nicht nur ihre Assimilation, sondern auch die Wirkungen festzustellen, welche dieselben auf den Stoffverbrauch äufsern würden. Bei dem ersten Versuch erhielt das Tier in der ersten Periode täglich 15 kg Magermilch, welcher in der zweiten Periode 12 g eines Kalkphosphatpräparates mit 33,33% P_2O_5 und 40,18% CaO zugesetzt wurde. Um eventuellen Verdauungsstörungen durch eine zu grofse Kalkphosphatbeigabe vorzubeugen, wurden an den ersten beiden Tagen der zweiten Periode 6, bezw. 9 g des Präparates gereicht (Übergangsperiode). Die durch das Futter aufgenommenen und in Harn und Fäces ausgeschiedenen Mengen von Kalk und Phosphorsäure betrugen pro Tag in der:

a. Kalk:	Ersten Periode	Übergangsperiode	Zweiten Peri
Aufgenommen	24,63 g	27,38 g	29,19 g
Ausgeschieden	12,86 g	14,42 g	16,77 g
Assimiliert	11,77 g	12,96 g	12,42 g
b. Phosphorsäure:			
Aufgenommen	30,46 g	32,83 g	34,33 g
Ausgeschieden	14,91 g	16,87 g	18,39 g
Assimiliert	15,55 g	15,96 g	15,94 g

In der ersten Periode nahm also das Tier täglich 30,46 g P_2O_5 auf u. entl durch die Fäces 1,405 g oder 4,6%, durch den Harn 13,505 g oder 44,3%. Die z Ansatz gelangte Phosphorsäure betrug 15,55 g oder 51,1% der vereinnahmten. der zweiten Periode wurden täglich 30,33 g P_2O_5 im Futter und 4 g P_2O_5 im K phosphat zusammen 34,33 g verabreicht. Die tägliche Ausscheidung belief sich Kote auf 1,558 g oder 4,5%, im Harne auf 16,831 g oder 49% der vereinnah Phosphorsäure. Assimiliert wurden demnach 15,94 g oder 46,5%. In der zw Periode wurde pro Tag 0,385 g P_2O_5 mehr assimiliert, als in der ersten Per Die zum Ansatz gelangten P_2O_5-Mengen weichen demgemäfs in beiden Perio wenig von einander ab, u. man ersieht, dafs die P_2O_5, die dem Versuchskalbe d das Präparat zugeführt wurde, fast vollständig im Harne wieder erscheint. An waren die Resultate bezüglich des Kalkes. Im ganzen ergab der Versuch, daf derjenigen Periode, in welcher phosphorsaurer Kalk zur Milch gereicht wurde, geringer Teil der beiden Mineralbestandteile Kalk und Phosphorsäure, und zwar w wiegend der erste mehr zum Ansatz gelangte, als in derjenigen Periode, in wel das Versuchstier allein Milch erhielt.

Bei dem zweiten Versuch erhielt das Kalb täglich 16 kg Magermilch in ersten Periode, wozu in der zweiten Periode nach einer Übergangszeit eine tägli Beigabe von 7,5 $CaCO_3$ erfolgte. Von dem beigefütterten Kalke wurden 61% assimi liert. Der jugendliche Organismus hat sich also befähigt gezeigt, trotz eines d Kalkbedarf reichlich deckenden Futters diesen anorganischen Nährstoff durch B gabe von kohlensaurem Kalk weiterhin zum Ansatz zu bringen. (J. Landw. 41. 3 bis 380. 12/2.) Sachsse.

Otto Och, *Die Einwirkung der getrockneten Bierträber und der getrockneten G treideschlempe auf die Milchsekretion des Rindes.* Vf. fand, dafs bei Verabreichu gleicher Mengen getrockneter Bierträber u. getrockneter Getreideschlempe die letz auf die Quantität u. Qualität der Milch im allgemeinen ebenso günstig einwirkt w die getrockneten Bierträber, dafs aber die getrocknete Getreideschlempe den Ernährung zustand der Kühe etwas günstiger beeinflufst als die getrockneten Bierträber. (Inaug Diss. Leipzig. 1893. 1—67.) Sachsse.

Paul Juretschke, *Einfluſs verschiedener Ölkuchensorten auf den Fettgehalt der Milch.* Nach den Unterss. von G. Kühn ist die Zus. der Milch in bezug auf feste Stoffe, und so auch der Gehalt an Fett in erster Linie nicht von der Art der Fütterung, sondern von der Individualität des Tieres abhängig. Hiermit im Widerspruche stehen neuere Beobachtungen von Fleischmann und von Heinrich, die namentlich darauf hinweist, dafs man in dem Kokoskuchen ein Futtermittel habe, das nicht nur die Milchmenge vermehre, sondern auch einseitig erhöhend auf den Fettgehalt einwirke. Vf. hat sich nun die Aufgabe gestellt, den spezifischen Einfluſs des Kokoskuchens auf den Fettgehalt der Milch u. auf die Beschaffenheit des Fettes zu prüfen. Als Resultat der Fütterungsverss. ergab sich folgendes: Eine besondere günstige Wirkung der Kokoskuchen auf den Fettgehalt der Milch war nicht festzustellen, da bei Fütterung mit Rapskuchen und Erdnufsmehl, mit denen der Kokos-

kuchen in Vergleich gestellt wurde, der Fettgehalt der Milch die gleiche Höhe zeigte. Ebenso war ein wesentlicher Einfluſs dieser drei Ölkuchensorten auf die Beschaffenheit des Butterfettes nicht nachzuweisen. Aus dem Vergleiche zwischen den Eigenschaften und der Zus. des Fettes der drei verabreichten Ölkuchensorten u. des Milchfettes konnte ein direktes Übergehen des Futterfettes in die Milch nicht erschlossen werden. (Inaug. Diss. Leipzig. 1893. 1—85.) SACHSSE.

Carl Schneider, *Der Einfluſs verschiedener Fütterung auf die Zusammensetzung der Milch.* Vf. suchte bei einer den Verhältnissen der Praxis durchaus entsprechenden Fütterung die Veränderungen in der Zus. der Mischmilch von mehreren Kühen mit besonderer Berücksichtigung des Fettgehaltes zu ermitteln u. gelangte zu folgenden Resultaten: Periode II (Grünmais u. Wiesengras) zeigte bei verminderter Milchmenge u. am weitesten vorgeschrittener Laktation gegenüber der Periode I (Wiesengras und Klee) eine Steigerung des Fettgehaltes um rund 0,2%. Dieselbe wird hervorgerufen durch den mit dem vorgeschrittenen Laktationsstadium der einzelnen Tiere zusammenhängenden Rückgang der Gesamtmilchmenge um rund 5 kg pro Melkzeit. Periode III läſst einen günstigen Einfluſs des Weideganges auf die Qualität der Milch erkennen. Periode IV (Runkelrübenblätterfütterung) weist beim Vergleiche mit Periode I trotz veränderter Laktation, aber bei gleicher Milchmenge wesentliche Unterschiede nicht auf. Periode V (Winterfütterung) zeigte bei erheblich vermehrter Milchmenge eine verhältnismäſsig nur geringe Verminderung des prozentischen Fettgehaltes. Die Steigerung der Milchmenge läſst sich sowohl auf die frisch begonnene Laktation, wie auf den günstigen Einfluſs der Rüben zurückführen. Abgesehen vom Weidegange üben also die Futtermittel und die Art der Fütterung weit weniger Einfluſs auf die Zus. und den Fettgehalt der Milch aus als die Laktationsperiode, in der die Kühe sich befinden. (Inaug. Diss. Leipzig 1893. 1—86.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Zimányi, *Die Hauptbrechungsexponenten der wichtigeren gesteinbildenden Mineralien bei Natriumlicht. Mit einer Tafel (Photographie des Apparates) und drei Figuren.* Die Resultate der sich auf 31 verschiedene Mineralien von 55 Fundorten beziehenden Unterss. sind in Tabellenform übersichtlich zusammengestelt und mit den Ergebnissen früherer Arbeiten verglichen. Als Apparat diente ein durch J. A. KRENNER abgeändertes KOHLRAUSCH'sches Totalreflektrometer, als stark brechende Fl. Methylenjodid, dem der Vf. gegenüber dem α-Monobromnaphtalin den Vorzug giebt. (Math. naturw. Ber. Ungarn **11**. 189—232. Budapest. Min. Institut des Polytechn.) NIES.

A. Inostranzeff, *Über die Formen des Platins im Muttergestein.* Als das wahrscheinliche Muttergestein des auf sekundärer Lagerstätte vorkommenden Platins hatte der Vf. früher (**93**. I. 623) einen *Dunit* bezeichnet, in welchem er Platineinschlüsse beobachtet hatte. Diese Abstammung der losen Körner aus dem benannten Gestein wird um so wahrscheinlicher, als auch die Formen der losen Körner, die unter der Abrollung meist nur wenig gelitten haben, mit denen der eingewachsenen vorzüglich übereinstimmen. Träger des Platins bei beiden Vorkommnissen ist gewöhnlich Chromeisen, seltener Brauneisen. Das Chromeisen ist kleinkörnig und oft in einer eigentümlichen Weise porös, so daſs man den Eindruck erhält, als wenn die Platinkörner Ausfüllungen solcher Hohlräume wären, u. nur dann eine etwas mehr an krystallisiert erinnernde Form aufwiesen, wenn sie nicht den ganzen Hohlraum ausfüllten, was dann oft von einem später gebildeten Serpentin oder Dolomit übernommen wird. Der Vf. macht auf die groſse Ähnlichkeit der Form und der Association des Platins

mit derjenigen des Eisens in gewissen Meteoriten aufmerksam. (C. r. **118**. 264—65. [29/1.*] Paris.) NIES.

St. Meunier, *Über die Zusammensetzung des Muttergesteins des Platins.* In einer Anmerkung zu INOSTRANZEFF's Arbeit (siehe das vorausgehende Ref.) erinnert MEUNIER daran, daſs er schon früher auf die Ähnlichkeit der Mineralassociation in den Platin führenden Duniten mit derjenigen gewisser Meteoriten aufmerksam gemacht hat. Übrigens schlieſst er, daſs das Platin unmöglich als solches im geschmolzenen Zustande dem Gesteine zugeführt worden sein kann, da sonst die Silikate von wesentlich anderer Beschaffenheit sein müſsten, während bei seinen Verss. über die Synthese der Meteorite durch Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Chlormetallen ganz ähnliche Verquickungen verwandter Silikate und Nickeleisen bei einer Temperatur tief unter dem Schmelzpunkte der Silikate und des Eisens entstanden. (C. r. **118**. 368—69. [12/2.*] Paris.) NIES.

L. Gentil, *Über ein Vorkommen von Apophyllit aus der Umgegend von Collo, Algerien.* Am Col de Bou Serdoun, 4 km südlich von Collo, Departement Constanstine, Algerien, kommen als jüngste Bildung in den Hohlräumen eines Andesits bis 4 cm groſse Apophyllitkrystalle vor, die meist aus (001), (110) und (101) zusammengesetzt sind, daneben mitunter auch (103) und (114), ganz selten (100) und (310). Schliffe parallel zur Spaltungsfläche (001) zeigen optische Anomalien: bei gekreuzten Nicols abwechselnd dunkle u. helle Streifen parallel zu den Kanten (001), (110) angeordnet, so daſs vier Sektoren entstehen, deren Begrenzungslinien die beiden Diagonalen der Basis sind. Die chemische Analyse ergab die Abwesenheit von Fluor u. im übrigen die folgende Zus.:

SiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
52,32	25,30	0,57	4,83	0,80	16,66	100,48	2,372.

Neben Apophyllit kommen in den Hohlräumen vor: *Laumontit* in kleinen Krystallen (D. 2,275), *Kalkspat* in tafelförmigen Krystallen, *Strahlstein*, dessen nadelförmige Nadeln teils die Wandungen der Hohlräume auskleiden, teils als Einschlüsse im Apophyllit auftreten, *Chlorit* (Rosetten eines *Delessits*), strahliger, violett gefärbter *Turmalin*, *Quarz* in an beiden Enden entwickelten Krystallen und *Biotit*, in kleinen Lamellen den Chlorit durchsetzend. Das tragende Gestein ist ein neben reichlichem Andesin Glimmer, Augit und Labrador führender Andesit; in der Grundmasse ist Oligoklas und Quarz nachweisbar. Einschlüsse im Gestein bestehen aus Cordieritgneiſs und Quarzfels; gröſsere Plagioklaskrystalle (basischer als Labrador) werden nicht als Einschlüsse, sondern als erste Ausscheidungen aus dem Magma gedeutet. (C. r. **118**. 369—72. 12/2.* Paris.) NIES.

H. Bücking, *Sulfoborit, ein neues krystallisiertes Borat von Westeregeln. Mit 5 Figg.* Der Vf. untersuchte das von A. NAUPERT und W. WENSE (**93**. I. 899) analysierte und benannte Mineral krystallographisch. Es findet sich neben Kieserit, Cölestin (für Westeregeln neu) und Eisenboracit in den Lösungsrückständen des Carnallits und bildet aus (001), (111), (010), (001) und (101) zusammengesetzte, im Mittel 3—4 mm groſse rhombische Krystalle mit $a : b : c = 0{,}6196 : 1 : 0{,}8100$. Abgebildet sind die fünf Typen, in denen die Krystalle entwickelt sind, darunter ein scheinbar hemimorpher (durch sehr verschiedene Gröſse der Basis an den beiden Polen); da aber eine thermoelektrische Unters. u. Ätzversuche ohne Resultat blieben, so sind wohl diese Krystalle in Wirklichkeit nicht hemimorph. Die optische Prüfung ergab negative Doppelbrechung und (in α-Monobromnaphtalin bestimmt) 2V für Li = 86° 42′, für Na = 86° 52′ u. Th = 86° 50′. Spaltbar ist das Mineral deutlich nach (010), unvollkommen nach (001). Die Resultate (Nr. 1) der chemischen Analyse (in dem ersten Referate, **93**. I. 899, nicht reproduziert) hatten NAUPERT u. WENSE

auf die Formel $3MgSO_4.2Mg_3B_4O_9.12H_2O$ (berechnet unter Nr. 2) bezogen, behalten sich aber Berichtigung vor, da der gefundene Gehalt an W. von dem berechneten stark abweicht und die Borsäure nur aus der Differenz bestimmt wurde:

	SO_3	B_2O_3	MgO	H_2O	Summe	D.
1.	21,95	23,64	32,91	21,50	100	2,38—2,45
2.	21,91	25,52	32,86	25,52	100	—

(Math. natw. Mitt. Berlin 1893. 587—92. [9/11.* 93.] Berlin. [Strafsburg.].) NIES.

P. W. Stuart-Menteath, *Über die Ophite der westlichen Pyrenäen.* Die Arbeit beschäftigt sich mit einer eingehenden Unters. der meist für sehr alt erklärten Ophite, für welche aber der Vf. nur ein der Kreideformation entspr. Alter annimmt. Durchgreifende Lagerung, die nur dort den Anschein einer parallelen Einlagerung in die Schichten, namentlich der Trias, hervorruft, wo die erumpierenden Ophite sich in die Schichtungsklüfte schon früher aufgerichteter Schichtsysteme eindrängten — das Fehlen von ophitischen Geröllen in älteren Konglomeraten, dagegen das Auftreten derselben in Kreideschichten — Kontaktmetamorphismus bei Berührung des ophitischen Materials mit den untersten Kreideschichten — das sind die Hauptbeweisstücke für die Annahme eines von anderer Seite bezweifelten jugendlichen Alters der Ophite. Gleicherweise werden auch die Granite ausgedeutet, so zwar, dafs zwischen ihnen u. den Ophiten eine Art Vertretung vorliegt, indem die Granite in den Ostpyrenäen, die Ophite in den westlichen vorherrschen. (C. r. **118**. 32—35. [2/1.*] Paris.) NIES.

H. Le Chatelier, *Über die Zusammensetzung der Mergel.* Der Vf. widerspricht der gewöhnlichen Annahme, dafs die Mergel Gemenge von Kalk u. Thon (Kaolin) seien. Nach ihm unterscheidet sich vielmehr das bei der Behandlung mit Essigsäure bei den Mergeln zurückbleibende Residuum wesentlich vom Kaolin, sowohl in chem. Beziehung (indem es mehr Silicium enthält, als die Formel $Al_2Si_2O_7.2H_2O$ verlangt, überhaupt von schwankender Zus. ist), wie auch in krystallographischer Beziehung; anstatt der hexagonalen, in der Richtung senkrecht zur Basis optisch inaktiven Kaolinblättchen, sind die bestkrystallisierten Rückstände der Mergel Nadeln, die in der Längsrichtung auslöschen. Ferner konstatiert der Vf., dafs der Kaolin erst bei 600° das W. verliert, während dieser Verlust bei dem Silikat der Mergel viel früher erfolgt. Auch tritt beim Kaolin gegen 950° eine plötzliche Wärmeentwicklung ein, eine Rk., die dem Mergelsilikat fehlt. Unter den fünf analysierten Rückständen zeigte Nr. 5 (Congo) die besten Krystalle; die Analyse führt zur Formel $MgSi_2O_6.0.5H_2O$.

1. Departement Isère. — 2. Departement Pas-de-Calais. — 3. Departement Eure. — 4. Departement Seine-et-Oise. — 5. Französisches Congogebiet.

	SiO_2 [1])	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O [2])	H_2O [3])	Summe
1.	51,6	19,4	7,2	1,1	1,2	—	5,0	14,5	100
2.	60,5	21,2	4,5	0,5	1,3	—	5,0	7,0	100
3.	63,3	16,1	3,6	2,0	1,1	—	8,7	5,2	100
4.	66,1	16,2	4,5	0,7	1,5	2,0	—	9,0	100
5.	71,0	0,3	0,5	0,4	22,8	—	0,5	4,5	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Bei 200°. — [3]) Bei Rotglut.

(C. r. **118**. 262—64. [29/1.*] Paris.) NIES.

A. F. Noguès, *Eruption des Vulkans Calbuco, Chile.* Aufser einem Tagebuche über die gewaltige Eruption, die im Februar 1893 begonnen hat und im Dezember noch anhielt, enthält der Bericht die Notiz, dafs die Asche, die bis zu einer Entfernung von 150 km von der Eruptionsstelle gesammelt werden konnte, im Gegensatz zu den meisten vulkanischen Aschen nicht reich an Glassubstanz ist, sondern sich

genau verhält, wie das Pulver des Andesits, aus dem der Vulkan aufgebaut ist. (C. r. **118**. 372—74. [12/2.*] Paris.) NIES.

E. Bombelon, *Chemie des Neuenahrer Sprudels.* Vf. und Freiherr VON ÖFELE kamen auf grund chemischer und medizinischer Erwägungen zu der Vermutung, dafs der Neuenahrer Sprudel As enthalte, und dafs das As besonders im Sinter des Sprudels angereichert anzutreffen sei. Die Analyse bestätigte diese Vermutung. Seiner chemischen Natur nach gehört der Sprudel, den man unter die alk. WW. zu zählen pflegt, zu den As-haltigen erdigen Quellen; er nimmt unter diesen jedoch insofern eine Sonderstellung ein, als er die einzige heifse, erdige Quelle repräsentiert. Aus dem Sinter hat man Pastillen hergestellt, die zur Verstärkung der Trinkkur bei Zuckerkranken, bei Bleichsüchtigen, Hautkrankheiten etc. verwendet werden. v. ÖFELE will die As-haltigen Sinterpastillen als Ersatz des Liqu. Kali arsenicosi in die Medizin einführen. (Pharm. Ztg. **39**. 80—81. Neuenahr.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Arsengehalt des Wassers von Neuenahr.* Der Sinter des Neuenahrer Sprudels enthält 0,37% As_2O_5; der Sprudel selbst im l. 0,08 mg As_2O_5 neben 0,50 mg P_2O_5. Der Neuenahrer Sprudel enthält hiernach geringe Mengen von As_2O_5 und P_2O_5, über deren Ggw. sich die bisher veröffentlichten Analysen völlig ausschweigen. (Pharm. Centr.-H. **35**. 80—81. Dresden. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Litteratur.

Oettel, Dr. Felix, Anleitung zu elektrotechnischen Versuchen. 8°. 134 S. Mit 26 Figuren im Text. Freiberg i. S. 1894. CRAZ und GERLACH (JOH. STETTNER).

Das Buch ist allen denen zu empfehlen, welche mit den Anwendungen der Elektrolyse zu analytischen Zwecken, zur Galvanoplastik, zur Elektrometallurgie etc. zu thun haben, ohne genügende praktische Erfahrungen über die Behandlung elektrochemischer Probleme zu besitzen. Der Vf. hat es verstanden, auf wenigen Textseiten alle hierbei in Frage kommenden Punkte in klarer und leicht faſslicher Darstellung zu erläutern, so dafs der Leser wohl in keinem Falle ohne ausreichende Belehrung bleiben wird. Die Hauptabschnitte behandeln: die Stromquellen, die Messung und Regulierung des Stromes, die Zurüstung der Versuche, die Erscheinungen bei der Elektrolyse, die Vorversuche zu einem elektrochemischen Verfahren, die Berechnung des Kraftbedarfs und Wahl einer Dynamomaschine. Im praktischen Teile werden behandelt: die Herstellung und Aichung einer Tangentenbussole. Die Aichung eines Galvanometers mit Nebenschluſs, die einfache Herstellung eines Spannungsmessers (Voltmeter), die Berechnung und Herstellung eines Regulierwiderstandes, die Verarbeitung einer arsenhaltigen Kupferlauge (als Beispiel) u. die Einrichtung zur elektrolytischen Analyse. — Alle diese Gegenstände sind durchweg vom Standpunkte der Praxis aus behandelt, und deshalb sind alle überflüssigen theoretischen Erörterungen vermieden. O.

Epstein, Dr. J., Überblick über die Elektrotechnik. Sechs populäre Experimentalvorträge, gehalten im physikalischen Verein zu Frankfurt a. M. Zweite vermehrte Auflage. Mit 36 Abbildungen im Text. 8°. 89 S. Frankfurt a. M. 1894. JOHANNES ALT.

Die Vorträge wurden vor einem Kreise von Nichtfachleuten gehalten; sie behandeln in populärer Darst. die bemerkenswertesten elektrotechnischen Erscheinungen u. entwickeln daran die wichtigsten Begriffe des Gebietes: Gleichstrom, Wechselstrom, Stromstärke (Ampère), elektromotorische Kraft (Volt), Widerstand (Ohm), Galvanoplastik und Galvanostagie, Akkumulatoren, Telegraphie, Telephon, Dynamomaschine, elektrisches Licht, Transformator, elektrischer Effekt (Volt-Ampère oder Watt), Verteilungssysteme. — Die Darstellung ist geistvoll, anschaulich und anregend und bekundet den Meister der Vortragskunst. O.

Bocquillon-Limousin, H., Formulaire des Alcaloides et Glucosides. Avec une introduction par G. HAYEM, professeur à la faculté de médecine de Paris. 8°, VIII et 313 pp. Paris 1894. Librairie J.-B. Baillière et fils.

Trotz der grofsen Zahl neu entdeckter künstlicher Arzneimittel gehören die Alkaloide und Glykoside immer noch zu den wertvollsten Medikamenten. Ihre Bedeutung beruht auf der direkten physiologischen Wirkung auf das Nervensystem. Das vorliegende Werkchen enthält eine alphabetisch geordnete Zusammenstellung derselben und bespricht bei jedem das Vorkommen, die Eigenschaften, die Reaktionen, die therapeutische Wirkung und Art der Anwendung. O.

Brockhaus, Konversationslexikon. Band 8. Die soziale Revolution und die finanziellen Krisen haben Italien wieder in den Vordergrund der allgemeinen Aufmerksamkeit gerückt. Es ist daher ein willkommenes Zusammentreffen, dafs der soeben zur Ausgabe gelangte neunte Band der Jubiläumsausgabe von BROCKHAUS' Konversationslexikon Italien und den damit zusammenhängenden Artikeln nicht weniger als 138 Spalten widmet! Der Redaktion ist es gelungen, selbst noch CRISPI's neues Ministerium aufzunehmen. Nicht weniger als fünf Kartentafeln, darunter eine sehr lehrreiche Übersicht der Truppendislokation, und acht prächtige Tafeln über „Italienische Kunst" sind beigegeben. Der Kunst sind aufserdem zehn Tafeln gewidmet, unter ihnen sieben Chromotafeln von der bekannten meisterhaften Ausführung. Im ganzen enthält der Band 50 Tafeln, darunter neun Chromos, elf Karten u. Pläne, aufserdem 192 Textabbildungen. Von den Artikeln seien in bunter Reihe genannt: Hexen, Hypnotismus, Homöopathie. Im Artikel Hundswut interessiert der Nachweis, dafs in Preufsen in den vier Jahren 1884/87 sechs Menschen an dieser Krankheit starben, in Frankreich aber die Zahl der Todesfälle im gleichen Zeitraum 120 beträgt. Unter den juristischen und volkswirtschaftlichen Artikeln, die eine Spezialität der 14. Auflage bilden, seien erwähnt: Irrenrecht, zu dessen im Gange befindlichen Erneuerung die Grundzüge angegeben werden, Invalidenrente und die übrigen mit dem Invaliditäts- und Altersversicherungsgesetz zusammenhängenden Stichworte. Auf geographischem Gebiete begegnen uns aufser Italien eine Menge vorzüglicher Länder- und Städteartikel, darunter Helgoland, Irland, Island, Japan, Java, Hongkong, Jena, Innsbruck, Jokohama. Ebenso ist der naturwissenschaftliche und technische, sowie der historische Teil wieder ausgezeichnet behandelt. — Mit jedem neuen Bande freuen wir uns des neuen Bausteines zu dem Denkmale planvoller gemeinsamer Arbeit der besten Kräfte, die sich auf diese schöne Weise in den Dienst umfassender gründlicher Volksbildung gestellt haben.

Kahlbaum, Georg W. A., in Gemeinschaft mit **Paul Schröter** und anderen Mitarbeitern. Studien über Dampfspannkraftsmessungen (mit 1 Mappe mit neun lithographischen und drei Kurventafeln). Basel. B. SCHWABE 1893. 315. S. Preis 16 Mark.

Das Buch enthält die Resultate der mehrjährigen experimentellen Forschungen des Vfs. und seiner Mitarbeiter auf dem Gebiete des Dampfdrucks. Zunächst wird eingehend die Frage behandelt, ob die statische und dynamische Methobe identische Werte liefere und im bejahenden Sinne entschieden. Die Messungen, die Vf. an W. und Quecksilber nach der dynamischen Methode erhielt, stimmt gut mit den von REGNAULT auf statischem Wege gewonnenen. Die Differenz, die zwischen den von LANDOLT statisch und von anderen Beobachtern dynamisch gewonnenen Zahlen für die Fettss. besteht, erklärt Vf. durch die Schwierigkeit, diese Säuren hinreichend trocken in die Barometerleere einzuführen. Infolge dieser Fehlerquelle sind die Dampfdrucke von LANDOLT erheblich zu hoch ausgefallen, und zwar wachsen die Differenzen bei gleichen Drucken sowohl wie bei gleichen Temperaturen mit dem Kohlenstoffgehalt, was sich daraus erklärt, dafs bei gleicher Feuchtigkeit die Tensionen der höheren Fettsäuren stärker erhöht werden als die der niederen.

Die definitiven Messungen des Vfs. sind sämtlich nach der sehr viel genaueren dynamischen Methode ausgeführt worden; die zu untersuchende Fl., gleichgültig ob einheitlich oder Gemisch, wird in einem dem BECKMANN'schen nachgebildeten Siedeapparat zum Kochen gebracht und diejenige Siedetemperatur durch ein in die Fl. tauchendes Thermometer gemessen, die sich für einen bestimmten, an einem offenen Manometer gemessenen Druck einstellt. Die erforderlichen niedrigen Drucke wurden

teils durch eine Wasserstrahl-, teils durch eine Quecksilberluftpumpe erzeugt. Unters. gelangten die Fettsäuren und einige Gemische von W. und Fettsäuren, Monochloressigsäure und einige Salzlsgg. Das vorliegende Buch enthält nur das Beobachtungsmaterial; die Mitteilung der daraus abzuleitenden Resultate erst Gegenstand eines zweiten Berichtes werden.

Abgesehen von dem reichen Zahlenmaterial ist der Hauptwert des Buches in Fülle neuer experimenteller Kunstgriffe und instrumentellen Verbesserungen zu blicken, die darin enthalten u. vom Vf. bei seinen mühevollen Unterss. ausgeführt worden sind. Dieselben werden eingehend beschrieben und durch ausgezeichnete Tafeln erläutert. Ganz besondere Beachtung verdient die vom Vf. verbesserte SPRENGEL'sche Pumpe, die an Leistungsfähigkeit Aufserordentliches erreicht (abgebildet auf Tafel 5); sie hat obendrein den Vorteil, mit verhältnismäfsig geringen Quecksilbermengen zu arbeiten. Die wichtigste Verbesserung besteht darin, dafs das Zufluſsrohr des Quecksilbers ein Rohrstück eingeschmolzen ist, dessen Durchmesser ein wenig kleiner gewählt wird als der des Fallrohres; dadurch ist vermieden, dafs das Quecksilber im Fallrohr sich staut, und es kann beliebig schnell gearbeitet werden. Die mit der Pumpe erreichbare Verdünnung schätzt Vf. auf $^1/_{50}$ Millimeter Atmosphäre.

Die Pumpe wurde schliefslich noch vom Vf. mit einer automatisch wirkenden Vorrichtung zur Hebung des Quecksilbers versehen (abgebildet auf Tafel 8), die zusagen auf einer Umkehrung des SPRENGEL'schen Prinzips beruht; durch die Wasserstrahlpumpe wird nämlich das Quecksilber unter Zuführung von Luft auf die erforderliche Höhe (ca. 1 m) gehoben, um von neuem in das Fallrohr zu gelangen. Erst die Konstruktion dieser Pumpe ermöglichte eine genaue und sichere Messung auch sehr kleiner Dampfdrucke. Mit der Ausführung dieser Pumpen ist Dr. C. KRAMER in Freiburg i. B. beauftragt. R. B.

Ostwald, W., Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen (mit 188 Fig. und 6 Tabellen). Leipzig bei ENGELMANN 1893. 302 Seiten.

Das Bedürfnis, neben Anleitungen zur Ausführung physikalischer oder chemischer Operationen auch ein Handbuch für das Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete zu besitzen, besteht zweifellos, seitdem letzteres Gebiet eine eifrige Pflege erfährt. diesem Bedürfnis wird das obige von kompetenter Hand geschriebene Buch in vollem Mafse gerecht. Es wendet sich nicht sowohl an den Anfänger wie an die Physiker oder Chemiker, die den gebräuchlichen Kursus in ihrem Fache bereits gröfstenteils erledigt haben und sich mit den experimentellen Hilfsmitteln des Grenzgebietes vertraut zu machen wünschen. Besonders auf Anleitung zur Selbstanfertigung von Meſsapparaten hat Vf. grofsen Wert gelegt; dafs Vf. nicht sowohl Vollständigkeit der Besprechung der brauchbaren Methoden, sondern vielmehr gründliche Beschreibung solcher Apparate angestrebt hat, die ihm aus seiner eigenen wissenschaftlichen Erfahrung besonders vertraut geworden sind, gereicht dem Werke deshalb besonders zum Vorteil, weil dadurch die Beschreibung überall den Stempel der Originalität erhalten hat.

In den einzelnen Kapiteln gelangen zur Sprache: Das Rechnen, die Längenmessung, Wägung, Messung und Regulierung der Temperatur, Thermostaten, Glasblasen, Druckmessungen, Volum und Dichte, Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Gröſsen, kalorimetrische Arbeiten, optische Messungen, innere Reibung und Oberflächenspannung, Löslichkeit, Molekulargewichtsbestimmung, Lsgg., elektrische Messungen, chemische Dynamik. R. B.

Deter, Chr. Joh., Repetitorium der Differential- und Integralrechnung. Dritte Auflage. Berlin 1894 bei M. ROCKENSTEIN. 118 S.

Das kleine handliche Werkchen wird auch dem Chemiker, der sich mit den neueren Fortschritten auf theoretischem Gebiete und demgemäfs auch mit der hierzu vielfach ganz unentbehrlichen höheren Mathematik zu beschäftigen wünscht, viel von Nutzen sein können. Es enthält besonders Aufgaben mit ihren Lsgg. aus geometrischem Gebiete, das sich ja naturgemäfs am besten zur Veranschaulichung vieler Sätze der Infinitesimalrechnung eignet. R. B.

Schluſs der Redaktion: den 27. Februar 1894.

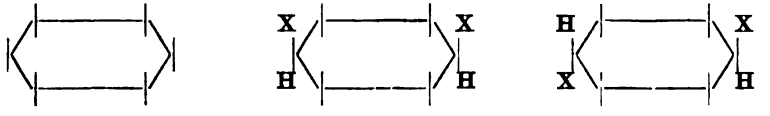
Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 12. 21. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Victor Meyer, *Grundzüge der Stereochemie* (Fortsetzung). 3. *Stereoisomerie bei ringförmigen Verbindungen.* Die Stereoisomerien bei ringförmigen Körpern stehen zu jenen bei Äthylenderivaten in naher Beziehung. In dem räumlichen Modell des Hexamethylenmoleküls (I.), C_6H_{12}, befinden sich 6 H über u. 6 H unter der Ringebene, was in der Figur durch die Richtung der Valenzstriche angedeutet ist. Beim Ersatz von einem H durch ein Element oder Radikal X (z. B. COOH) ist nur eine Konfiguration denkbar, und gilt dasselbe, wenn ein zweites X an das gleiche C tritt. Tritt das zweite X aber an ein anderes C (z. B. in p-Stellung), so kann sich dasselbe auf die gleiche oder die entgegengesetzte Seite der Ringebene begeben, so daſs zwei räumlich verschiedene Konfigurationen (II. und III.) resultieren.

I. II. III.



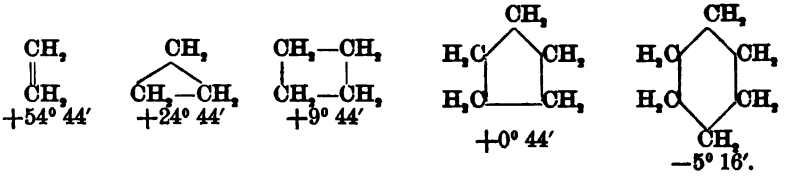
Die Körper der Formel II. stellen die Cis-Modifikation, u. jene der Formel III. die Cis-Trans- oder abgekürzt Trans-Modifikation dar. Diese Benennungen können direkt auf Äthylenderivate übertragen werden, so daſs z. B. die Maleïnsäure die Cis-Form u. die Fumarsäure die Transform darstellen.

Beispiele für stereoisomere ringförmige Substanzen sind: die beiden Hexahydromellithsäuren, $C_6(CO_2H)_6H_6$, die beiden Hexachlorbenzole, $C_6Cl_6H_6$, zahlreiche Fälle unter den Hydrierungsprodd. der Phtalsäuren (A. v. Baeyer), die Trithioaldehyde (Baumann) etc. Die Isomerie der letzteren wird vom Vf. näher entwickelt.

4. Ringschlieſsung. Ringe von 6 und 5 C bilden sich leicht und zeichnen sich durch besondere Festigkeit aus; dagegen findet die Bildung von Ringen mit drei oder vier Kohlenstoffatomen erheblich schwerer statt, und besitzen diese eine geringere Stabilität.

Diese Verhältnisse erklären sich nach Baeyer wie folgt: Die nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichteten Valenzen des Kohlenstoffatoms bilden einen Winkel von 109° 28′ mit einander und haben, sobald sie von dieser Richtung abgelenkt werden, das Bestreben, in die frühere Lage zurückzukehren. Eine solche Ablenkung tritt bei der Ringschlieſsung ein, wobei demnach ein Widerstand überwunden werden muſs, der um so gröſser sein wird, je gröſser die Ablenkung von der normalen Lage der Valenzen statt hat. Die Folge ist eine „Spannung" der abgelenkten Valenzen, welche der Gröſse der Ablenkung proportional ist und die Festigkeit der Ringsysteme beeinfluſst. Das System mit der stärksten Spannung wird das lockerste, das mit der kleinsten das beständigste sein.

Bei Berechnung der Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen in den einzelnen Polymethylenringen erhält man folgende Tabelle:

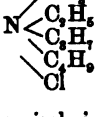


Den Thatsachen entsprechend ergiebt sich hieraus, daſs der Penta- und Hexamethylenring die gröſste Stabilität besitzen müssen, der Trimethylenring erheblich weniger widerstandsfähig und der Äthylendimethylenring sehr leicht angreifbar sein wird.

Hinsichtlich der Laktonbildung zeigt die räumliche Anschauungsweise, daſs bei den γ-Oxysäuren die Hydroxylgruppe (am γ-Kohlenstoffatom) sich in nächster Nähe der COOH-Gruppe befindet, so daſs ein Ringschluſs unter Austritt von W. beinahe ohne Ablenkung der Valenzen, also sehr leicht, sich vollziehen kann; α- oder β-Laktone könnten sich dagegen nur unter bedeutender Spannung bilden, und in der That findet bei den α- u. β-Oxysäuren Laktonbildung nicht statt. Daſs nur bei den Dicarbonsäuren mit den Gruppen:

Anhydridbildung statt hat, hängt ebenfalls mit der Bildung eines fünf-, resp. sechsgliedrigen Ringes von besonders günstigen Spannungsverhältnissen zusammen.

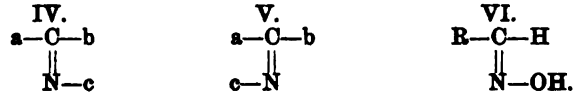
Die Erscheinung, daſs durch den Eintritt von Alkylen in das Molekül eine Ringschlieſsung begünstigt wird, und daſs hierbei die Wirkung bei den einzelnen Alkylen wieder verschieden ist, wird von Bischoff in seiner Lehre von der sogen. „dynamischen Isomerie“ auf die verschiedene Raumerfüllung der Alkyle zurückgeführt. 5. Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. Bei Verbb. mit dreiwertigem Stickstoff wurden Isomerien analog den stereoisomeren Verbb. mit asymmetrischem Kohlenstoffatom noch nicht gefunden. Bei Verbb. mit fünfwertigem Stickstoff liegt erst ein einziger Fall vor, welcher den optisch isomeren Verbb. mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen an die Seite gestellt werden kann. Le Bel gewann nämlich aus dem inaktiven Methyläthylpropylbutylammoniumchlorid:



durch Pilzkulturen eine optisch aktive Modifikation. Von gewissen Isomerieerscheinungen bei Pt-Salzen einiger Ammoniumbasen wird hierbei abgesehen. Da Le Bel die analoge Verb. $NH(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Cl$ vergeblich zu spalten versuchte, so scheint bei Verbb. mit fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoff zur Bildung stereochemisch isomerer aktiver Verbb. die Gröſse der Substituenten von Einfluſs zu sein. Substituenten von nicht genügender Gröſse werden die Plätze beliebig vertauschen können, während solche von genügender Gröſse infolge der Schwerfälligkeit in Bindung mit bestimmten Valenzen verharren u. dadurch die Möglichkeit isomerer Modifikationen geben. Diese Verhältnisse bedürfen der weiteren Aufklärung. Zahlreiche Fälle der Stereoisomerie fand man bei Substanzen mit der Gruppe C=N, so ein zweites Dioxim des Benzils (Goldschmidt), ein drittes Dioxim und ein zweites Monoxim des Benzils (Vf. und Auwers), ein zweites Benzaldoxim (Beckmann), weitere stereoisomere Oxime (Hantzsch u. seine Schüler). Die hierbei erhaltenen Resultate lassen sich in den Satz zusammenfassen: Die Oxime von Aldehyden, unsymmetrischen Monoketonen u. von Polyketonen können in stereoisomeren Modifikationen auftreten, die Oxime von symmetrischen Monoketonen nur in einer Form.

Es wurden auch stereoisomere Hydrazone (Vf., Hantzsch) aufgefunden.

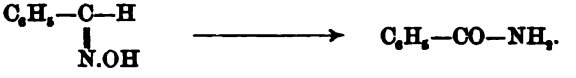
Nach HANTZSCH und WERNER denkt man sich als Normallage das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraeders und seine drei Valenzen nach den übrigen Ecken des Tetraeders gerichtet. Sind zwei Valenzen von N an ein C gebunden, welches mit zwei verschiedenen Radikalen vereinigt ist, so lassen sich zwei verschiedene räumliche Symbole einer Verb. konstruieren, je nachdem die dritte Stickstoffvalenz nach der Seite des einen oder anderen Radikals abgelenkt ist (IV. u. V.):



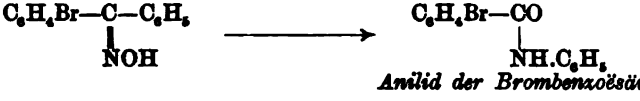
Hierdurch erklärt sich die Zahl der beobachteten Isomeren in vortrefflicher Weise, und ist das Fehlen der Isomerien bei den Oximen symmetrischer Monoketone verständlich.

Von den stereoisomeren Aldoximen wird jene Modifikation die Konfiguration VI. besitzen, welche leicht W. abspaltet (Bildung von Nitrilen), da in ihr H u. OH räumlich möglichst genähert sind.

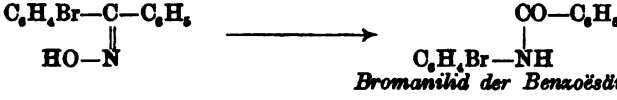
Nach BECKMANN werden Oxime mittels PCl_5, H_2SO_4 etc. in Säureamide umgelagert, z. B. Benzaldoxim in Benzamid:



Bei stereoisomeren Ketoximen erhält man hierbei verschiedene Säureamide. Nimmt man nun an, daſs stets die im Oxim dem Hydroxyl benachbarte Gruppe nach der Umwandlung mit dem Stickstoffatom vereinigt ist, so läſst sich aus der Konstitution des resultierenden Säureamids auf die Konfiguration des ursprünglichen Ketoxims schlieſsen:



Anilid der Brombenzoësäure.



Bromanilid der Benzoësäure.

Diese Schlüsse sind noch unsicher, da das Wesen der „BECKMANN'schen Umlagerung" noch nicht aufgeklärt ist. Gegen die HANTZSCH-WERNER'sche Theorie läſst sich einwenden, daſs bisher räumliche Isomerien bei den einfachen Anilen und ähnlichen Körpern noch nicht gefunden wurden, obwohl nach derselben solche existieren könnten, z. B.:

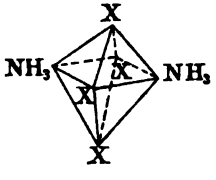
Vf. vermutet, daſs der Grund jener Isomerien in dem Bau der Oximido-, resp. Hydrazongruppe zu suchen sei, indem die mit dem Sauerstoff der Oximidogruppe, resp. dem zweiten Stickstoffatom der Hydrazongruppe verbundenen Radikale eine verschiedenartige Anziehung erfahren könnten, wie sich aus folgenden Formeln ergiebt:

Hinsichtlich der Stabilität der Oximkonfigurationen zeigte sich auch hier eine besonders starke Wirkung der Alkyle als mit dem Carbonylkohlenstoffatom verbundene Radikale a und b.

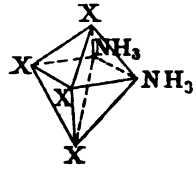
Vf. verweist ferner auf die Unterss. von PH. A. GUYE, LADENBURG, STOEHR und WOLFF, BAEYER, BAMBERGER, SACHSE und bespricht kurz die von A. WERNER angebahnte Erweiterung der stereochemischen Lehren auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. WERNER stellt bei der Entwickelung der Stereochemie des Platins einen neuen Begriff, die Koordinationszahl auf, welcher von gröfster Bedeutung werden kann.

WERNER nimmt an, dafs mit einem Atom gewisser Elemente, z. B. Co, Pt, 6 Atomgruppen, etwa Ammoniak- oder Wassermoleküle direkt so verbunden sein können, dafs sich das Metallatom im Mittelpunkte eines regulären Oktaeders u. jene Gruppen in dessen Ecken befinden. Bei Ungleichheit dieser Gruppen z. B. in den Verbb. $Pt(NH_3)_2X_4$(X = Cl,Br . .) sind verschiedene Konfigurationen möglich, wie sich aus folgenden Modellen (VII. und VIII.) ergiebt:

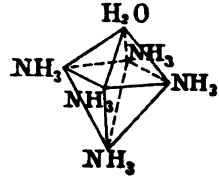
VII.



VIII.



IX



WERNER schreibt den zwei isomeren Reihen, *Platiniamminsalze* und *Platinisemidiamminsalze* der Formel $Pt(NH_3)_2X_4$, die Konfigurationen VII. (für erstere) u. VIII. (fur letztere) zu.

Die Eigentümlichkeit, dafs von einem Chromchlorid, $CrCl_3$, der gesamte Chlorgehalt und von einem zweiten nur zwei Drittel des Chlors durch Silbernitrat gefällt werden kann, erklärt WERNER durch die Annahme, dafs in letzterem Falle ein Teil des Chlors direkt an Cr gebunden ist, während im ersteren Falle sämtliche Cl-Atome nur indirekt mit Cr verbunden sind. Die Komplexe MA_6 (Metall und 6 Gruppen) können eine je nach ihrer Natur wechselnde, jedoch bestimmte Anzahl von Atomen indirekt binden. Diese befinden sich nach WERNER in einem weiteren Abstand von dem Zentralatom auf Ebenen, die man durch je vier, ein Quadrat bildende Kanten des Oktaeders legen kann. In einem Chromchlorid, $Cr(H_2O)_6Cl_3$, in welchem die 6 Oktaederecken von $6H_2O$ eingenommen werden, während die 3Cl auf den Ebenen aufserhalb des Oktaeders sich befinden, verhalten sich sämtliche Cl als Ionen u. sind mittels $AgNO_3$ fällbar. Beim Austritt von $1H_2O$ rückt Cl an dessen Stelle, ist nun direkt an Cr gebunden, verliert dadurch den Ionencharakter und ist durch $AgNO_3$ nicht mehr fällbar. Hierdurch ist die Menge des fällbaren Silbers auf zwei Drittel reduziert. Die aufserhalb des Oktaeders befindlichen Atome können durch verschiedene Lagerung zu weiteren räumlichen Isomerien führen. So treten die *Rosesalze* des Kobalts, $[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$, in zwei, unter Umständen drei Modifikationen auf. In dem Modell (IX.), $Co(NH_3)_5H_2O$, können die X-Radikale oder -Atome entweder in der (erweiterten) Ebene $NH_3<\frac{NH_3}{NH_3}>NH_3$ oder in der (erweiterten) Ebene $NH_3<\frac{H_2O}{NH_3}>NH_3$ liegen, so dafs bei einwertigen Radikalen zwei und bei mehrwertigen Radikalen drei Konfigurationen möglich sind. Von Rosesalzen mit einwertigen sauren Resten kennt man zwei, von solchen mit der zweiwertigen Schwefelsäure drei isomere Formen. (Chem.-Ztg. **17**. 1873—76. 20/12. 93.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

Dewar, *Flüssige atmosphärische Luft.* Um die Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes und der flüssigen Luft unters. zu können, mufste ein Verfahren aufgefunden werden, die Fll. einige Zeit aufzubewahren, ohne dafs sie siedeten. Es erwies sich am besten, die Gase in Gefäfsen aufzuwahren, die konzentrisch von anderen Gefäfsen umgeben waren, welche möglichst vollständig evakuiert waren. Fig. 46 zeigt einige der angewandten Gefäfse. Eine Kugel, die mit fl. Sauerstoff beschickt u. von einer konzentrischen evakuierten Kugel umgeben war, wurde in W. von gewöhnlicher Temperatur getaucht. Es verdampften 170 ccm Sauerstoffgas in der Minute; als aber der Raum zwischen den beiden Kugeln mit Luft angefüllt war, verdunsteten 840 ccm Gas. Ähnliches ergab sich bei Verss. mit fl. Äthylen. Die Zuleitung von Wärme wurde noch weiter dadurch vermindert, dafs das innere Gefäfs mit einer glänzenden Schicht Silber bedeckt wurde. Hierdurch wurde die Menge des verdampften Gases auf die Hälfte herabgedrückt. Indem die mit einem Vakuum umgebenen Gefäfse in Flüssigkeiten verschiedener Temperatur eingedampft wurden, konnte der Einfluſs der Temperatur der Umgebung auf die Wärmestrahlung durch Messung des verdampften Sauerstoffes bestimmt werden. Es verdunsteten, als die Temperatur des Flüssigkeitsbades betrug:

−115° C.	−78° C.	−6° C.	+65° C.
60 ccm	120 ccm	300 ccm	600 ccm.

Es scheint also die Wärmestrahlung angenähert proportional der dritten Substanz der absoluten Temperatur zuzunehmen. Um ein möglichst vollständiges Vakuum herzustellen, wurde in ein Glasgefäfs von der Form Figur 47 etwas Quecksilber gebracht, das Rohr *H* wurde mit einer guten Luftpumpe verbunden, u. während diese in Thätigkeit war, wurde *R* in ein Ölbad getaucht und Quecksilber verdampft.

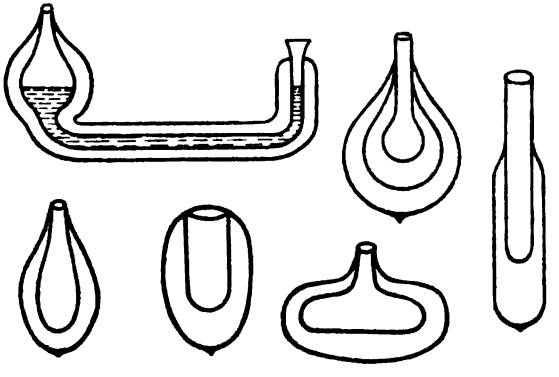


Fig. 46.

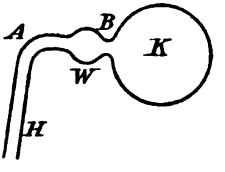


Fig. 47.

Man schmilzt während der Destillation die Kugel bei *A* ab, entfernt sie aus dem Bade, bringt den Überschufs des Quecksilbers in die Kugel *BW* u. entfernt die fest an der Wand haftenden Tröpfchen Quecksilber durch Erhitzen von *K*, während *BW* gekühlt wird. Die Kugel *K* enthält dann nur Quecksilberdampf, da diese alle Luft entfernt hat, und da man die kleine Kugel *BW* durch fl. Luft auf −190° abkühlen kann, läfst sich in *K* ein Vakuum von äufserster Vollständigkeit erzeugen. Man läfst besser die Kugel *BW* mit *K* in Verb. u. kühlt sie sehr stark, da beim Abschmelzen

sich aus dem Glase Dämpfe entwickeln können. Das Vakuum in der Kugel läfst sich unter der Annahme berechnen, dafs die Dampfdruckformel des Quecksilbers auch für niedere Temperaturen Geltung hat; es beträgt bei 0° $^1/_{6000\,000}$ und bei —80° $^1/_{400\,000\,000\,000}$ einer Atmosphäre.

Dafs sich Quecksilber auch bei einem Druck von weniger als ein Millionstel Atmosphäre wie ein anderer gesättigter Dampf verhält, geht daraus hervor, dafs sich beim Abkühlen einer Stelle der Wand eines evakuierten Gefäfses von 1 l Fassung, dessen Temperatur 0° betrug, durch Baumwolle, die mit flüss. Sauerstoff befeuchtet ist, Quecksilber in Form eines glänzenden Spiegels an der Innenwand absetzt, der sich bei Temperatursteigerung in kleine Kügelchen verwandelt. Kühlt man, während die erste Stelle kalt erhalten wird, eine andere Stelle des Gefäfses, so bildet sich, wenn nicht flüssiges Quecksilber in dem Gefäfs enthalten ist, kein neuer Spiegel.

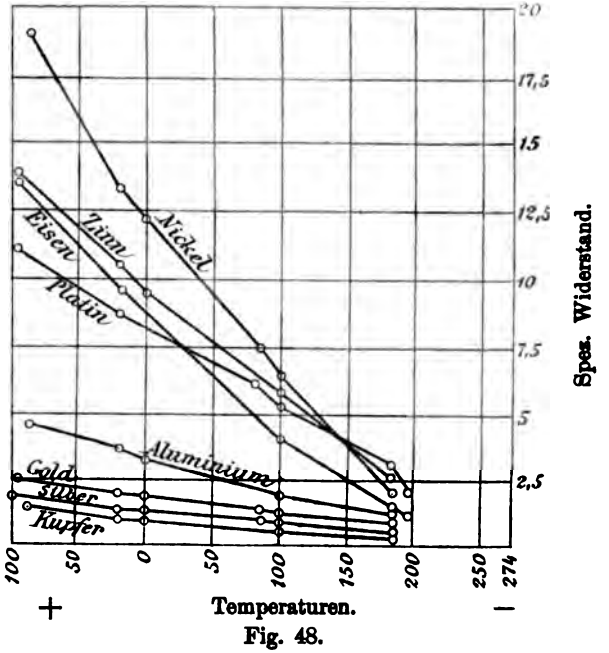


Fig. 48.

Der elektrische Funke ruft in einem leergepumpten Gefäfs starke Phosphoreszenz des Glases und ein kontinuierliches Spektrum hervor, in welchem die Quecksilberlinien kaum zu erkennen sind. Die beschriebenen mit Vakuummantel umgebenen Gefäfse verzögern gleichmäfsig die Abgabe und die Aufnahme von Wärme durch Strahlung u. eignen sich deshalb vorzüglich für kalorimetrische Untersa. Verss. mit Schwefel und mit Phosphor an Stelle von Quecksilber zur Herstellung eines Vakuums ergaben keine Vorteile, weil, abgesehen von der Ggw. organischer Verunreinigungen im Schwefel, die Tension beider Stoffe bei 0° grofs genug ist, um bei Abkühlung einer Stelle eines mit ihrer Hilfe evakuierten Ballons von 0° auf —180° einen Absatz von festem Schwefel oder Phosphor auf der Innenwand hervorzurufen.

Verss. über die Leitfähigkeit von Kohle, Metallen und Legierungen wurden bei Temperaturen bis herab zu —200° angestellt und ergaben, dafs, wie Figur 48 zeigt, der Widerstand aller Metalle beim absoluten Nullpunkt ver-

schwindet, während Legierungen ein anderes Verhalten zeigen (vgl. Fig. 49). Der Widerstand der Kohle steigt bei abnehmender Temperatur und scheint in der Temperatur des elektrischen Lichtbogens gleich Null zu werden. Der Brechungsindex des flüssigen Sauerstoffes für die Linie *D* ist 1,2236, des Äthylens 1,3362, des Stickoxyduls 1,3305. D^{-183}, ist für flüssigen Sauerstoff 1,124, u. sein Refraktionsäquivalent demnach 3,182; diese Zahl stimmt nahe mit der von LANDOLT aus den Brechungsindizes sauerstoffhaltiger organischer Verbb. berechneten und mit der für gasförmigen Sauerstoff gefundenen Zahl 3,0316 überein. Sauerstoff ist ebenso wie im gasförmigen

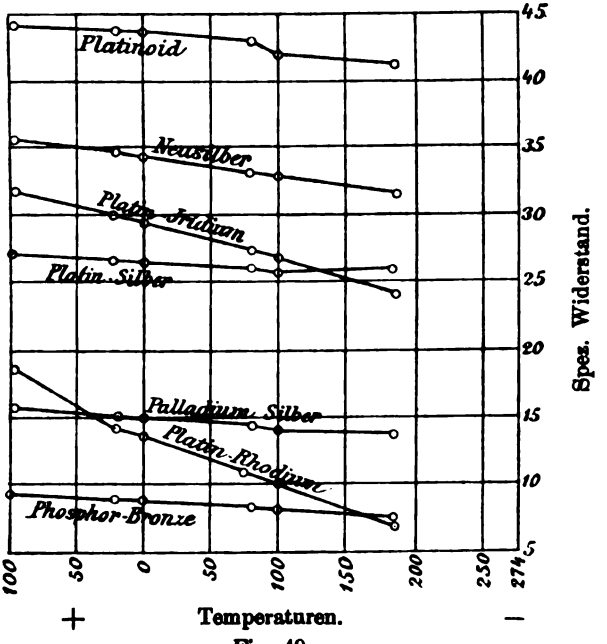


Fig. 49.

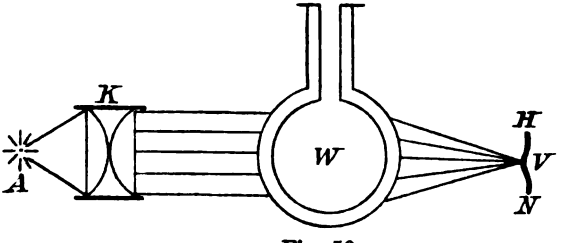


Fig. 50.

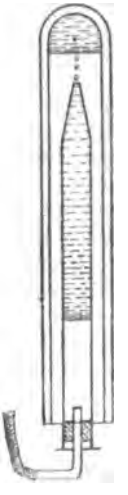


Fig. 51.

auch im flüssigen Zustande stark diatherman, und dies kann leicht dadurch gezeigt werden, daſs man paralleles Licht einer elektrischen Bogenlampe durch eine mit Vakuummantel umgebene offene Kugel gehen läſst (Fig. 50), die flüssigen filtrierten Sauerstoff bei −180°, der Temperatur seines Siedepunktes, enthält. Im Brennpunkt der als Linse wirkenden Kugel wird ein Stück schwarzes Papier bis zur Entflammung erhitzt. Evakuiert man den inneren Cylinder (Fig. 51), der fl. Sauerstoff enthält, so

kann dessen Temperatur auf —200° herabgesetzt werden, und die zwischen dem Vakuummantel und dem Cylinder befindliche Luftschicht beschlägt den inneren Cylinder und von seinem Ende tropft flüssige Luft ab. Bringt man ein Gefäfs mit flüssiger Luft in ein Bad siedenden flüssigen Sauerstoffes und evakuiert das Gefäfs, welches die flüssige Luft enthält, so erstarrt sie zu einer klaren durchsichtigen festen Masse. Stickstoff bildet weifse Krystalle, Sauerstoff konnte bisher noch nicht zum Erstarren gebracht werden. Glimmendes Holz erlischt im Dampfe des bei —200° sd. flüssigen Sauerstoffes, brennender Schwefel brennt weiter, während man doch annehmen mufs, dafs bei dieser Temperatur der für andere Verbrennungen notwendige Wasserdampf fehlt. Läfst man auf die Oberfläche von sd. Sauerstoff etwas absoluten A. fliefsen, so erstarrt derselbe sofort, und bringt man ein Stück des festen Alkohols an einem Platindraht in eine Bunsenflamme, so brennt es nicht, sondern erweicht zu einer sirupösen M., die ohne zu brennen vom Draht herabfällt. (Royal Institution of Great Britain [20/1.* 93.]; Chem. News **69**. 29—33. 39—40.) BODLÄNDER.

A. Bach, *Über die Herstammung des Wasserstoffsuperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge.* Im Anschlufs an frühere Arbeiten (C. r. **116**. 1145; Mon. scient. 1893. 669) und mit Benutzung der von EM. SCHÖNE festgestellten Thatsachen (Ber. Dtsch. med. Ges. **26**. 3011) stellt Vf. die Hypothese auf, dafs die Kohlensäure der Luft bei Ggw. von W. durch die Einw. der Sonnenstrahlen eine Zers. in *Formaldehyd* und *Überkohlensäure* erleide, und dafs letztere weiter in Kohlensäureanhydrid und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt werde:

$$1.\ 3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O;$$
$$2.\ 2H_2CO_4 = 2CO_2 + 2H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + O_2,$$

so dafs also die Endprodukte der Rk. Formaldehyd und Sauerstoff wären, was mit der bekannten BAEYER'schen Gleichung übereinstimmt:

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2.$$

Die Bildung von Formaldehyd als Zersetzungsprod. der Kohlensäure unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung wurde dadurch erkannt, dafs mit Kohlensäure gesättigtes Diäthylanilin bei Ggw. einer Lsg. von Uranacetat (s. l. c.) nach 20 bis 25-stünd. intensiver Belichtung einen violetten Farbstoff, das von NÖLTING studierte *Hexäthyltriamidotriphenylcarbinol*, bildete, während bei Ausschlufs des Sonnenlichtes diese Rk. ausblieb. Die Kohlensäure hatte also Formaldehyd u. einen oxydierenden Körper (H_2O_2) gebildet, welcher die aus dem Diäthylanilin entstandene Leukobase zum Farbstoff oxydierte. Dafs das Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre nur spurenweise vorkommt, erklärt sich daraus, dafs die Bedingungen nur selten vereinigt sein können, welche einer Zers. der Kohlensäure in der Luft günstig sind. Zur Darst. der Überkohlensäure wurde ein Kohlensäurestrom durch einen Wasser und Bariumdioxyd enthaltenden Kolben unter Eiskühlung geleitet. Die Fl. wurde nach 1—2-stünd. Einw. mit Ä. ausgeschüttelt u. die äther. Lsg. — stets unter Kühlung — mit Sodalsg. versetzt, wobei sich perlmutterartige Blättchen ausscheiden, welche sich auf Zusatz von W. unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Ob in diesem Körper das überkohlensaure Natron oder mit Natriumcarbonat gemischtes Natriumsuperoxyd vorliegt, bleibt weiterer Unters. vorbehalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 340—44. 19/2. [20/1.] Paris.) MEYER.

Herbert Mac Leod, *Notiz über die Entwickelung von Chlor bei der Erhitzung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd.* Der Vf. hat (**89**. I. 689) eine Erklärung der katalytischen Einw. des Mangandioxyds bei der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat gegeben und die Entwicklung einer geringen Menge Chlor neben dem Sauerstoff zum Beweise seiner Ansicht angeführt. Da inzwischen BRUNCK dagegen geltend gemacht hat, dafs das neben Sauerstoff entweichende Gas nicht Chlor,

sondern Ozon sei, wurde ein neuer Versuch angestellt, in welchem das Gas, das durch Erhitzung des Kaliumchloratbraunsteingemisches im Quecksilberdampf entwickelt wurde, durch ein mit kleinen Glasperlen beschicktes U-Rohr filtriert wurde, um mechanisch übergerissenes Chlorkalium zurückzuhalten, und darauf in eine ammoniakalische Silbernitratlsg. geleitet wurde. Beim Ansäuern der letzteren fiel ein Nd. von Chlorsilber, und daraus schliefst der Vf., dafs das neben Sauerstoff entweichende Gas Chlor war. Bei Extraktion des Rückstandes der Sauerstoffentwickelung mit W. zeigte sich, dafs die Lsg. alkal. war, und die durch Titration bestimmte Alkalität entsprach ziemlich genau der Menge des als Chlorsilber bestimmten gasförmig entwickelten Chlors. Auf Ozon hat der Vf. geprüft, indem er die Glasperlen im U-Rohr mit konz. Jodkaliumlsg. befeuchtete und nach dem Passieren des Sauerstoffs die Jodkaliumlsg. ansäuerte, ohne dafs sich diese färbte. (Es ist nicht ersichtlich, wie sich das Ausbleiben der Jodreaktion im Jodkalium mit einem Chlorgehalt des passierenden Gases vereinbaren läfst. Ref.). — In der Diskussion macht DUNSTAN darauf aufmerksam, dafs der Geruch des aus dem Kaliumchloratbraunsteingemisch entwickelten Gases mehr an ein Oxyd des Chlors als an Chlor erinnert. (London Chem. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 80—81. 16/2.) BODLÄNDER.

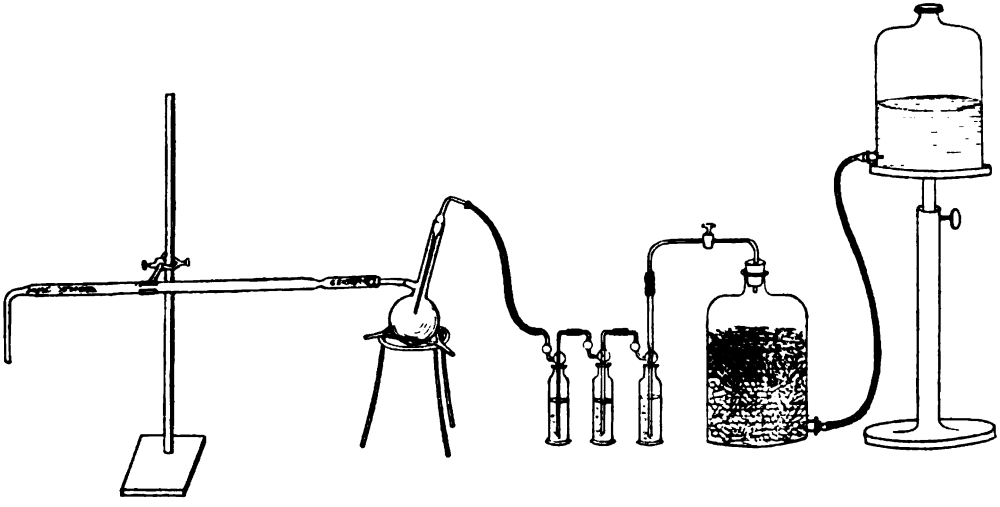


Fig. 52.

Max Bodenstein, *Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.* Die Arbeit bildet die ausführlichere Beschreibung und Fortführung des bereits **93**. II. 9 und 1038 besprochenen Unterss. Die zunächst liegende Aufgabe war die Darst. hinreichend reinen Gases, die Vf. in folgender Weise gelöst hat. Wasserstoff wurde durch den Dampf von siedendem Jod geleitet und strich mit diesem vermischt über Platinschwamm, wobei viel Jodwasserstoff entsteht, der durch Abkühlung von dem freien Jod befreit und von kaltem W. aufgenommen wird. Eine konz. Lsg. von HJ läfst sich in Flaschen mit Glasstopfen gut aufbewahren und liefert beim schwachen Erhitzen reichlich reinen Jodwasserstoff.

Die Versuchsanordnung zeigt obenstehende Fig. 52. Als Wasserstoffentwickler dient der App. von DEBRAY, der ziemlich starke Drucke liefert u. aus zwei mit einem Schlauch verbundenen Glasflaschen besteht. Der durch Permanganat, Natronlauge und konz. H_2SO_4 gereinigte Wasserstoff tritt unter einem Drucke von etwa 1 m W. in den zur

Verdampfung des Jodes bestimmten Kolben von etwa 400 ccm Inhalt. Die Einsetzung des Zuleitungsrohres geschieht mittels Asbest; das Ansatzrohr des Kolbens mündet in das den Platinschwamm enthaltende Verbrennungsrohr, das vorn mit Platinschwamm und Asbest beschickt wird; dann folgt nach einer Einschnürung eine längerer zur Kondensation des Jodes bestimmter Raum. Der farblos austretende Jodwasserstoff wird in W. geleitet. Es liefsen sich bei geschickter Erwärmung des Platinschwammes etwa 90% der angewandten Jodmenge als Jodwasserstoff gewinnen.

Um Glaskugeln möglichst von Luft befreit mit Jodwasserstoff zu beschicken, wurde jene zunächst durch Wasserstoff und letzterer dann durch Jodwasserstoff verdrängt. Natürlich sind hierbei mancherlei Kunstgriffe von Bedeutung, wegen deren auf das Original verwiesen sei. Besondere Schwierigkeiten entstanden bei der Füllung der Kugeln unter Druck; hier mufste, um ein Zuschmelzen zu ermöglichen, der letztere durch Abkühlung hinreichend erniedrigt werden. Um auch die Bildung des Jodwasserstoffes zu studieren, wurden andere Kugeln mit bekannten Mengen freien Jodes und Wasserstoffs beschickt. Die Erhitzung der Kugeln geschah in Dämpfen geeigneter Fll., zuweilen auch in Metallbädern, die mit einer thermostatischen Vorrichtung versehen waren.

Die Analyse der Kugeln nach dem Erhitzen geschah in der Weise, dafs sie unter starker Kalilauge geöffnet wurden; letztere absorbiert gut Jod und Jodwasserstoff u. fast gar nicht Wasserstoff, dessen Menge durch Wägung der eingetretenen Fl. ermittelt wurde. Dadurch sind alle Daten zur Bestimmung des Endzustandes der Rk. gegeben, da ja der Anfangszustand bekannt war.

Für die zersetzten Mengen von Jodwasserstoff findet Vf. folgende Zahlen bei den darüberstehenden Temperaturen:

t	290°	310°	320°	340°	350°	394°	448°	518°
Zersetzter HJ	0,1637	0,1669	0,1601	0,1706	0,1763	0,1957	0,2143	0,2363.

Die einzelnen Werte sind das Mittel aus unter einander sehr befriedigend stimmenden Werten.

Für die Zersetzungsgschwindigkeit genügte ziemlich gut die Formel:

$$\frac{dx}{dz} = C(1-x) - C'\frac{x^2}{4},$$

worin x die zur Zeit zersetzte HJ-Menge u. C u. C' die Reaktionskonstanten bedeuten. Dasselbe gilt für die Bildungsgeschwindigkeit des HJ. Sehr auffallende Resultate erhielt Vf., als er den Einfluſs des Druckes auf den Gleichgewichtszustand untersuchte; die Zers. stieg mit dem Druck, und zwar besonders stark bei niedrigeren Temperaturen. Nach dem Gesetz der Massenwirkung sollte, vorausgesetzt natürlich, dafs keine störenden Nebenreaktionen stattfinden, der Druck ohne Einfluſs auf das schliefsliche Gleichgewicht sein. (Thermodynamisch wäre obiges Resultat so zu deuten, dafs bei Zers. des Jodwasserstoffs der Druck nicht konstant bleibt, sondern abnimmt; experimentell ist dies aber noch nicht geprüft worden. D. Ref.) (Z. physik. Chem. **13**. 56—127. 16/1. Chem. Lab. Heidelberg.) NERNST.

Woldemar Feldt, *Über Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen.* Bringt man zu einer auf dem Wasserbad erhitzten Lsg. von 1 Mol. $CoCl_2$, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und setzt unter Hindurchleiten von Wasserstoff alkohol. Hydroxylamin hinzu, so scheidet sich $CoCl_2.2NH_2O$ in rosa Krystallnadeln aus, welche sich an der Luft, besonders im Sonnenlicht, unter Auftreten von salpetriger Säure dunkel färben und beim Erhitzen verpuffen. Ähnlich, jedoch aus wss. Lsg., bildet sich das Sulfat $CoSO_4.NH_2O + 2aq.$; es ist beständiger als das Chlorid. Versetzt man eine wss. oder alkoh. Lsg. von $CoCl_2$ mit freiem Hydroxylamin, so entsteht ein rosafarbener

Nd., welcher sich schnell durch Oxydation dunkel färbt. Das Endprodukt dieser Oxydation ist der Körper $CoOCl.2NH_3O$. Wird derselbe in abgekühltem Alkohol suspendiert u. kalte alkoh. Salzsäure zugegeben, so bildet sich ein gelber Nd., welcher sich aus schwach salzsaurem W. in gelben Krystallen ausscheidet. Es ist die dem Luteokobaltchloridammoniak entsprechende Verb. $CoCl_3.6NH_3O$. Dieselbe setzt sich mit Ammoniumoxalat zu $Co_2(C_2O_4)_3.12NH_3O$ um. Versuche zu anderen, den Kobaltaminen entsprechenden Verbb. durch Einw. von Hydroxylamin auf Kobalthydroxyd zu gelangen, ergaben stets das Salz $CoCl_2.2NH_3O$. Der Körper $MnCl_2.2NH_3O$ bildet sich, wenn man zu einer wss. Lsg. von 4 Mol. $MnCl_2$ und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat etwas weniger als die berechnete Menge alkoh. Hydroxylamins zufügt. Auf analoge Weise erhält man $MnSO_4.NH_3O + 2aq.$ als weifses Pulver. Aus $CuCl_2$ und Hydroxylamin wurden violette Krystalle erhalten, welche sich sehr schnell zersetzten. Aus $HgCl_2$ und Hydroxylamin konnten wegen der reduzierenden Einw. des letzteren keine Verbb. dargestellt werden. Die Bestimmung des Hydroxylamins erfolgte in der Weise, dafs das durch Kupferoxyd bei Ggw. von Weinsäure abgeschiedene Cu_2O als Metall gewogen wurde:

$$2NH_3O + 4CuO = N_2O + 2Cu_2O + 3H_2O.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 401—6. 19/2. [1/2.] Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

C. Friedel, *Sulfophosphüre.* Vf. hat solche Verbb. durch direkte Einw. von Schwefel u. Phosphor auf die Metalle in geschlossenen Röhren erhalten. Angewandt wurde Quecksilber, Zinn und Eisen. Vf. betrachtet die Verbb. als Sulfohypophosphate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 115. 20/2. [26/1.*].) SACHSSE.

J. Norman Collie, *Eine neue Methode zur Darstellung von Kohlenstofftetrabromid.* Bei Behandlung des gelben aus Dehydracetsäure erhaltenen Naphtalinderivates (**93**. I. 393. 699) mit einer konz. Lsg. von Natriumhypobromit entstanden etwa 2—3 g *Kohlenstofftetrabromid* aus 10 g des Naphtalinderivates. Derselbe Körper entsteht aus fast allen organischen Verbb. beim Erwärmen mit alkal. Hyperbromitlsg., z. B. aus A., Glykol, Glycerin, Kohlehydraten, Phenolen, Naphtolen und Alkaloiden; wahrscheinlich entsteht als Zwischenprodukt Bromoform. (London Chem. Soc. [1/2.*]; Chem. News **69**. 81. 6/2.) BODLÄNDER.

A. Retter, *Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd.* Dieser Vortrag giebt eine durch ihre Vollständigkeit wertvolle Zusammenstellung der Bildungs- und Darstellungsweisen, der Rkk., sowie der praktischen Anwendungen der genannten Oxydationsmittel, deren Bedeutung für Wissenschaft und Technik in stetem Steigen begriffen ist. (Z. angew. Ch. 1894. 126—30. 15/2.) MEYER.

Edward H. Keiser und **Mary B. Breed**, *Das Atomgewicht des Palladiums.* Seit der vom Vf. (**89**. II. 244) ausgeführten Bestimmung, welche zum Wert 106,3 führte, haben BAILEY und LAMB (**92**. II. 350), KELLER und SMITH (**92**. II. 1064) und JOLY und LEIDIÉ (**93**. I. 513) Atomgewichtsbestimmungen des Palladiums ausgeführt, die zu den Werten 106,9 und 105,4 führten. Um das Atomgewicht nochmals auf sicherstem Wege festzustellen, wurde Palladiumchlorid bei Rotglut in einem Chlorstrome destilliert, und Vor- und Nachlauf wurden von dem zur Verwendung kommenden mittleren Anteil getrennt aufgefangen. Das Dichlorid liefs sich nicht direkt zur Atomgewichtsbestimmung verwenden, weil es hygroskopisch ist und etwas Monochlorid enthält. Es wurde durch Auflösung in W., Zusatz von NH_3, bis sich der zuerst entstehende Nd. wieder löste, und durch Einleiten von Chlor in das verd. Filtrat in Palladammoniumchlorid, $Pd(NH_3Cl)_2$, übergeführt. Gewogene Mengen des letzteren wurden durch Reduktion in einem Wasserstoffstrome in das Metall verwandelt, und letzteres wurde gewogen. Für H = 1, N = 14,01 und Cl = 35,37 ergab sich in fünf Bestimmungen der auf das Vakuum reduzierte Mittelwert 106,246.

Es wurde ferner Palladium auf nassem Wege einer sorgfältigen Reinigung unterworfen und daraus durch Fällung das Palladammoniumchlorid dargestellt und wie früher zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet. Hierbei ergaben vier gut unter einander übereinstimmende Versuche den Mittelwert 106,245; Verluste an Metall durch Dekrepitieren waren ausgeschlossen. (Amer. Chem. J. **16**. 20—28. Bryn Mawr College.)
BODLÄNDER.

Organische Chemie.

A. Voigt, *Über einige elektrochemische Versuche.* Bei der Elektrolyse einer wss., mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von *α-Nitronaphtalinsulfosäure* mittels eines Stromes von sechs Bunsenelementen (Anode: Platinblech, Kathode: Quecksilberschicht von 19,6 qcm Oberfläche) blieb der gröfste Teil unzersetzt; neben etwa 2% Naphtylamin hatte sich *Hydraxonaphtalinsulfosäure* gebildet. Ein Vers., durch die Elektrolyse von Glycerin, bei Ggw. von Anilin und konz. H_2SO_4 zum Chinolin zu gelangen, schlug fehl. In der Kälte bildeten sich, aufser nicht näher untersuchten Fettsäuren, *Anilinschwarz*, sowie ein mit A. extrahierbarer krystallinischer Körper von goldgrüner Farbe und stechendem Geruch, in der Wärme eine dem Anilinschwarz nahestehende Verb. von hellrotbrauner Färbung. Besseren Erfolg hatten Verss. zur elektrolytischen Darst. von *Rosanilin* und der homologen Basen. (Auf welchem Wege, ist nicht angegeben. Der Ref.) Eine wss. Lsg. von *Glycerin* erhitzt sich bei einer Stromdauer von 20 Min. (100 V. Klemmenspannung und 2—3 Amp.) auf 75°, und wird zum Teil zu Akroleïn, Akrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure zersetzt; ein Zusatz von Aceton hemmt die Rk.; ein Zusatz von Antimontrichlorid führt zu lebhaftester Einw. Es entstehen neben einem schwarzen, harzigen, ammoniakal. Silberlsg. reduzierenden Körper Ameisensäure, Akrylsäure, Akroleïn, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionsäurealdehyd. *α-Nitronaphtalin*, unter denselben Bedingungen der Elektrolyse unterworfen, lieferte in der Hauptsache *Nitrosostyrol* neben geringen Mengen Naphtylamin. *p-Chloranilin* allein wird kaum angegriffen; mit α-Nitronaphtalin zusammen in Aceton gel., entsteht eine braune krystallinische M., welche aus der alkoh. Lsg. durch W. in seidenweichen, gelbbraunen Nadeln ausfällt. (Z. angew. Ch. 1894. 106—8. 15/2.)
MEYER.

Henri Fournier, *Äthylallylcarbinol.* Vf. empfiehlt, statt des früher (**93**. II. 432) benutzten Allyljodids das Allylbromid anzuwenden. Durch Einw. von Zink und Allylbromid auf Propylaldehyd erhielt Vf. das *Äthylallylcarbinol*, $C_3H_5.CHOH.C_3H_5$, eine farblose Flüssigkeit, K. 130—132°, von schwachem, wenig angenehmem Geruch, D_{18}. 0,843. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf diesen Alkohol erhält man den Äther $C_3H_5.CHO(COCH_3).C_3H_5$. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, K. 150—152°, D_{18}. 0,891. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 124—25. 20/2.)
SACHSSE.

E. Maumené, *Pyrolyse organischer Säuren.* Beim Erhitzen des Ba-Pentylats, $(C_5H_9O_2)_2Ba$, mit ameisensaurem Barium erhält man nicht, wie man erwarten sollte, den Aldehyd $C_5H_{10}O$, sondern ein sehr zusammengesetztes Gemisch. Dieses Gemisch müfste durch Behandlung mit Na-Amalgam den Alkohol $C_5H_{11}(OH)$ geben. Vf. hat aber $C_{10}H_{22}O$ erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 116. 20/2. [26/1.*].)
SACHSSE.

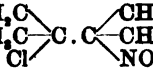
M. Meslans, *Organische Fluorverbindungen der Fettreihe.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 346—423. — C. **89**. I. 371; **90**. I. 749. 854; **91**. I. 218; **92**. I. 738. 931. 977; **93**. I. 206. 663.)
ARENDT.

A. Hantzsch, *Über eine merkwürdige intramolekulare Umlagerung.* Der *α-Bromacetessigester*, I., welcher bei der Bromierung des Kupferacetessigesters entsteht, verwandelt sich bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in *γ-Bromacetessigester*, II., den man auch direkt durch Bromierung des Acetessigesters gewinnen kann:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & & \text{II.} \\ H_3C.CO.CHBr.COOR & \longrightarrow & H_2CBr.CO.CH_2.COOR. \end{array}$$

Ein Präparat des α-Bromacetessigesters, welches bei der Kondensation mit Thioharnstoff fast quantitativ Methylamidothiazolcarbonsäureäther lieferte, und dessen in A. ll., dunkelgrüne Kupferverb. sich bei 140° zers., gab nach halbjährigem Stehen, ohne äuſserliche Veränderung zu zeigen, mit Thioharnstoff nahezu quantitativ Amidothiazylessigäther und das für die γ-Verb. charakteristische grasgrüne Kupfersalz, welches sich bei 164° zersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 355—56. 19/2. [8/2.] Würzburg.) FROMM.

Johannes Thiele, *Über Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2.3-dimethylbutan).* Aceton wird mit Natrium reduziert. Man läſst das Aceton dabei passend auf Kalihydrat schwimmen. Das bei dieser Rk. entstehende Öl wird fraktioniert und der bei 150—180° übergehende Anteil mit PAe. gewaschen. Hierbei bleibt reines Pinakon zurück. Dieses wird mit HBr in Tetramethyläthylenbromid und das letztere mit Eg. und Zinkstaub bei 15—20° in Tetramethyläthylen, K_{760}. 73°, verwandelt (vergl. A. v. BAEYER, **93**. II. 1093). Bringt man das Tetramethyläthylen mit Nitrosylchlorid zusammen, oder l. man es in alkoh. HCl u. setzt unter Kühlung konz. Natriumnitritlsg. hinzu, so entsteht *Tetramethyläthylennitrosochlorid*, F. 121°, $\begin{matrix} H_2C \\ H_3C \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C.C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ NO \end{matrix}$, welches ein blaues Pulver von campherartigem und stechendem Geruch bildet; dasselbe ist äuſserst flüchtig und ll. in allen Mitteln, mit Ausnahme von W. Durch alkoh. KOH wird in der Hitze der KW-stoff regeneriert, aus Jodkalium schon in der Kälte Jod ausgeschieden, aus alkoh. Silbernitratlösung rasch Chlorsilber gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 454—56. 19/2. [5/2.*] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.



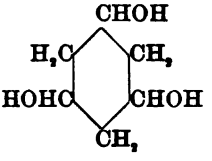
Friedrich Stolz, *Über 1-Phenylpyrazolon.* v. ROTHENBURG hat (vgl. S. 270) aus Akrylsäure und Phenylhydrazin ein Phenylpyrazolidon dargestellt und dieses zu einem Phenylpyrazolon, F. 154—155°, oxydiert. Vf. wendet sich gegen die Auffassung v. ROTHENBURG's, als wäre dieses Phenylpyrazolon das *1-Phenyl-5-pyrazolon*, I., und hält dasselbe vielmehr für *1-Phenyl-3-pyrazolon*, II. Das 1-Phenyl-5-pyrazolon schm.

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & & \text{II.} \\ C_6H_5N\ .\ N & & C_6H_5N\ .\ NH \\ O\dot{C}.CH_2.\ddot{C}H & & \dot{C}H:CH.\ddot{C}O \end{array}$$

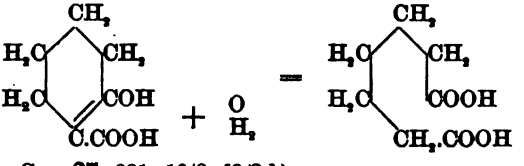
nach Vf. bei 118° und entsteht aus Dicarboxylglutakonsäureester u. Phenylhydrazin, oder aus 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol (F. 34—35° nach Vf.) beim Erhitzen mit konz. HCl unter Druck. Das 1-Phenyl-3-pyrazolon schmilzt dagegen nach Vf. bei 153° und entsteht aus 1-Phenylpyrazolin durch successive Behandlung mit Brom, alkoh. KOH, konz. HCl und Natriumamalgam oder durch Oxydation des 1-Phenyl-3-pyrazolidons, aus β-Jodpropionsäure und Phenylhydrazin oder aus Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin. Bei der Methylierung liefert das letztere Pyrazolon das *1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolon*, F. 119°, während das erstere Pyrazolon *1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon*, F. 117°, bildet. Daſs v. ROTHENBURG aus seinem Phenylpyrazolon ein Isonitrosoderivat und ein Azobenzolderivat erhalten, Rkk., welche das Phenylpyrazolon, F. 153°, nicht giebt, erklärt Vf. folgendermaſsen. Bei der Umsetzung

von Akrylsäure u. Phenylhydrazin entstehen wahrscheinlich beide Phenylpyrazolidone, und bei deren Oxydation beide Phenylpyrazolone. Nur eines der Phenylpyrazolone wurde isoliert, die Rkk. mit salpetriger Säure u. Diazobenzol aber mit dem Gemenge beider ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 407—9. 19/2. [3/2.] Höchst a. M. Versuchslab. d. Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.) FROMM.

Wilhelm Wislicenus, *Über den Phloroglucit.* 10 g Phloroglucin in 150 g W. gelöst, werden innerhalb 2—3 Stunden mit 400 g $2^1/_2$%ig. Natriumamalgam unter Schütteln und Kühlen versetzt. Während der Rk. wird die Lsg. durch verd. H_2SO_4 annähernd neutral gehalten. Ä. nimmt aus der vom Quecksilber abgegossenen neutralisierten Lsg. Phloroglucin und eine Verb., die sich bei 280° zers., ohne zu schm., auf. Die wss. Lsg. wird in vacuo eingedickt, mit A. versetzt, vom Natriumsulfat abfiltriert und abermals in vacuo verdunstet. Hierbei hinterbleibt ein gelber Sirup, aus dem 1—2 g *Phloroglucit* (Cyklohexan-1-3-5-triol) auskrystallisieren. Der Phloroglucit krystallisiert aus W. oder verd. A. mit $2H_2O$, verliert sein W. bei 85°, schm. wasserhaltig bei 115°, erstarrt dann wieder und schm. wasserfrei bei 184—185°, er ist unl. in Ä. und Bzl., krystallisiert aus Essigester wasserfrei, sublimiert in Nadeln u. destilliert bei etwa 300°. Nach seiner Formel gehört der Phloroglucit zur Gruppe des Inosits (Cyklohexanhexol) und des Chinits (Cyklohexan-1-4-diol). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 357—59. 19/2. [7/2.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

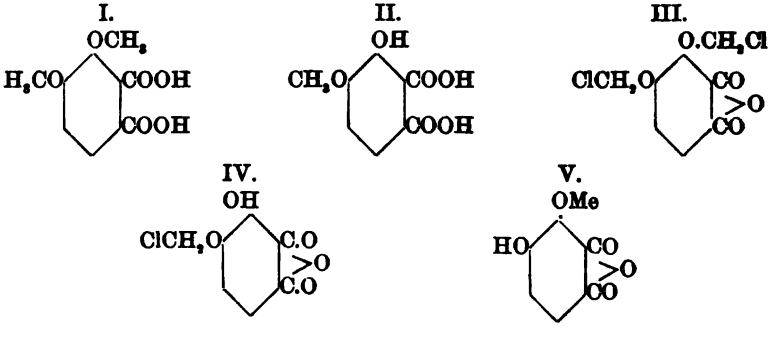


Alfred Einhorn u. **Richard Willstätter**, *Berichtigung.* Das bei der Reduktion von Salicylsäure und Anthranilsäure mit Natrium und Amylalkohol entstehende Prod., F. 105°, welches Vff. (S. 144) für *Hexahydrosalicylsäure* angesprochen haben, ist nicht diese, sondern *Pimelinsäure*. Die letztere Säure entsteht aus der *Tetrahydrosalicylsäure* durch Hydrolyse:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 331. 19/2. [3/2.].) FROMM.

Martin Freund und **Fritz Horst**, *Zur Kenntnis der Norhemipinsäure.* Wird 1 Mol. Hemipinsäure, I., mit 4 Mol. PCl_5 2 Stunden auf 140° erhitzt, so erhält man beim Behandeln mit W. das Anhydrid der Hemipinsäure, bei dreistündigem Erhitzen auf 150° entsteht die Norhemipinmethyläthersäure, II., F. 150—155°. Erhitzt man



aber 5 Stunden mit 5 Mol. PCl_5 auf 170—175°, so entsteht eine Reihe gechlorter Prodd., von denen isoliert wurden *o-Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid*, III., F. 166°, und *Chlormethoxyloxyphtalsäureanhydrid*, IV., F. 130—135°.

Alle diese gechlorten Prodd. gehen beim Digerieren mit W. in Dioxyphtalsäure über. Das o-Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid zerfällt dabei glatt in HCl, Formaldehyd und Dioxyphtalsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_2\begin{pmatrix}(OCH_2Cl)_2\\(CO>O)\end{pmatrix} + 3H_2O = C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_2\\(COOH)_2\end{matrix} + 2HCl + 2CH_2O.$$

Die *Norhemipinsäure* krystallisiert mit H_2O aus W. u. verliert ihr W. bei 105°, trocken erhitzt, schm. sie bei 210—212°, erstarrt wieder in Form des Anhydrids und schm. dann bei 237—238°, sie ist ll. in A. und sd. W., zll. in h. Eg., verd. Essigsäure und HCl, wl. in Ä., Bzl., Lg. Ihr neutrales Ammoniumsalz schm. bei 202° und giebt in wss. Lsg. Ndd. mit $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, beim Erhitzen dieses Ammoniumsalzes wird in kleinen Mengen das Imid gewonnen, welches bei 320° noch nicht schm. Ihr saures Ammoniumsalz krystallisiert mit H_2O, verliert sein W. bei 105° und schm. bei 211°. Eine wss. Lsg. dieses Salzes giebt Ndd. mit $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$; mit $CuSO_4$ werden auf Zusatz von A. Krystalle erzeugt, das Bariumsalz krystallisiert aus h. Lsg. mit $2H_2O$, das Calciumsalz, ebenso dargestellt, mit $3H_2O$. Erhitzt man die Norhemipinsäure eine Stunde auf 205—210°, so verwandelt sie sich in *Norhemipinsäureanhydrid*, F. 238°, welches mit $2H_2O$ krystallisiert und stark saure Eigenschaften hat. Die Salze des Anhydrids sind gelb gefärbt, das Bariumsalz krystallisiert mit $4H_2O$. Da nur eines der zwei Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt ist, dürften diese Salze nach obenstehender Formel V. zusammengesetzt sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 332—39. 19/2. [26/6 * 93.].) FROMM.

Eug. Bamberger, *Über die Diazobenzolsäure* (3. Mitt. über Diazoverbb.) (vergl. **93**. I. 739). Das Oxydationsprod. des Diazobenzols, die *Diazobenzolsäure*, deren Natriumsalz nicht so wl. in A. ist, als ihr Kaliumsalz, ist das Anilid der Salpetersäure. Von den zwei möglichen Formeln für dasselbe giebt Vf. der ersten, welche dem *Phenylnitramin* entspricht, den Vorzug:

$$C_6H_5NH.NO_2 \qquad C_6H_5N:NOOH.$$

Schon durch die Einw. des Lichtes, aber auch durch Temperaturerhöhung oder durch Mineralsäuren bei 0° wird die Diazobenzolsäure in o- und p-Nitroanilin umgewandelt. Durch Natriumamalgam, nicht aber durch andere Reduktionsmittel, wird die Diazobenzolsäure zu Phenylhydrazin reduziert, nebenbei entstehen Anilin, Ammoniak und zwei nicht näher untersuchte Körper. Beim Vereinigen des Natriumsalzes der Diazobenzolsäure mit Jodmethyl entsteht der *α-Diazobenzolsäuremethylester*, Prismen aus Ä., Nadeln aus Lg., F. 38,5—39,5°. Dieser *α*-Methylester wird durch Kochen mit 30% H_2SO_4 in *o-Nitromonomethylanilin*, F. 35—36°, aus W. oder Lg., leicht flüchtig mit Wasserdampf, u. *p-Nitromonomethylanilin*, F. 150—151°, ll. in A., Chlf., Bzl., Ä., Aceton, wl. in Lg. u. W., schwer flüchtig mit Wasserdampf, aufserdem in Methylanilin u. geringe Mengen von Nitrophenolen umlagert, resp. gespalten. Das Nitrosamin des o-Nitromethylanilins ist ölig, das der p-Verb. schm. bei 101—102°. Der Verlauf der Spaltung des *α*-Methylesters durch Kalihydrat, wobei derselbe in der Hauptsache in Methylanilin und Salpetersäure zerfällt, sowohl, als auch der Verlauf der Reduktion des *α*-Methylesters beweisen, dafs dem *α*-Ester die Formel $C_6H_5NCH_3.NO_2$ zukommt, also dafs derselbe identisch mit *Phenylmethylnitramin* ist. Wendet man bei der Reduktion des *α*-Esters wenig Zinkstaub und wenig Eg. an, so verläuft die Rk. in der Hauptsache unter Bildung von *Methylphenylnitrosamin*,

$C_6H_5NCH_3.NO$, welches zum strengen Nachweis nach FISCHER u. HEPP in p-Nitrosomethylanilin, F. 114,5—115°, verwandelt wurde, wendet man mehr Eg. und mehr Zinkstaub an, so verläuft die Rk. nach den zwei Gleichungen:

$$C_6H_5.CH_2NO_2 + 6H = C_6H_5NCH_3.NH_2 + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5NCH_2NO_2 + 8H = C_6H_5NH.CH_3 + NH_3 + 2H_2O.$$

Es entstehen also Ammoniak, Methylanilin (nachgewiesen mit Benzolsulfochlorid als Benzolsulfomethylanilid, F. 78—79°) u. *as-Methylphenylhydrazin* (nachgewiesen als *Benzolsulfomethylphenylhydrazid*, F. 131,5—132°, auch als Benzylidenphenylhydrazon, F. 102—102,5°, endlich als Brenztraubensäurephenylmethylhydrazon, F. 82—83°). Ganz analog dem α-Methylester entsteht bei Anwendung von p-Nitrobenzylchlorid *α-Diazobenzolsäure-p-nitrophenylester*, F. 99,5°, sll. in Bzl., Ä., Chlf., Aceton, welcher sich durch Einw. von H_2SO_4 in *o-Nitro-p-nitrobenzylanilin*, F. 138°, umlagert. Alle diese Rkk. weisen darauf hin, daſs der Diazobenzolsäure die Formel des Phenylnitramids zukommt. Da aber die Möglichkeit von Atomverschiebungen bei der Alkylierung nicht ausgeschlossen ist, sucht Vf. noch nach einem anderen Beweis für die Anwesenheit der Imidgruppe im Molekül der Diazobenzolsäure. Essigsäureanhydrid, Phenylsenföl, Benzoylchlorid und NaOH verändern nun Diazobenzolsäure nicht. o-Tolylcyanat reagiert zwar heftig auf die Säure, lagert sich aber nicht an, sondern entzieht der Säure W. unter Bildung von o-Ditolylharnstoff, F. 243—244°, und Diphenyl, F. 70°. Die Anwendung von Chlorkalk endlich führte zu dem gewünschten Beweis, indem er die Diazobenzolsäure in essigsaurer Lsg. in *Diazobenzolsäurechlorimid*, $C_6H_5N{<}^{Cl}_{NO_2}$, überführt. Diese Substanz zeigt, frisch bereitet, alle Eigenschaften der Chlorimide; die Rkk. bleiben aber nach eintägiger Aufbewahrung aus, das Chlorimid hat sich in diesem Falle in p-Chlor-o-nitranilin, F. 116°, u. eine Verb., F. 104°, wahrscheinlich p-Nitro-o-chloranilin, umgewandelt. — Neben dem α-Methylester entsteht in geringer Menge ein öliger *β-Methylester*, reichlicher wird derselbe erhalten, wenn man statt des Natriumsalzes der Diazobenzolsäure deren Silbersalz anwendet. Obwohl es nicht gelungen ist, diesen β-Ester rein, d. i. frei von α-Ester, darzustellen, sind hinreichend Gründe vorhanden, demselben die Formel $C_6H_5N : NOOCH_3$ zuzuerteilen. Die Gründe für diese Formel sind a. sein heliotropartiger Geruch, b. seine schnelle freiwillige Zers., c. die stürmische Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd beim Erwärmen mit Mineralsäuren; im Rückstand kann man nachweisen p-Nitromethylanilin, Anilin, Methylanilin, Spuren von Hydroxylamin und nitrophenolartige Körper, d. die rotviolette Verbindung, welche er sofort in Eg. mit Naphtylamin hervorruft, e. die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Säuren und gewissen Reduktionsmitteln Anilin abzuspalten, während bei der Reduktion des α-Esters auch nicht Spuren von Anilin gebildet werden. — Vf. macht auf die Homologieverhältnisse des Diazobenzols zum Methylphenylnitrosamin aufmerksam und illustriert dieselben durch die folgenden vier Formeln:

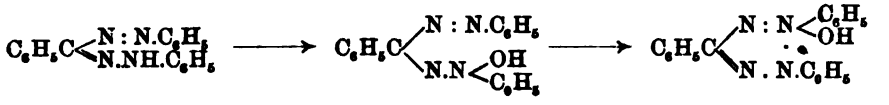
$$C_6H_5NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_5NH.NO,$$
$$C_6H_5NCH_2NO_2 \longrightarrow C_6H_5NCH_2NO.$$

Das Diazobenzol erscheint dadurch als erstes Glied in der Reihe der aromatischen Nitrosamine. Die direkte Umwandlung des Diazobenzols mit Jodmethyl in das Nitrosamin ist indessen noch nicht einwandsfrei gelungen. — Da o- und p-Nitromethylanilin, welche oben als Umlagerungsprodukte beschrieben sind, bisher noch nicht bekannt sind, wurden sie synthetisch dargestellt. Das o-Nitromethylanilin entsteht beim Erhitzen von o-Nitranilin mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 125 bis 130° während 6 Stunden. Um aus p-Nitroanilin mit Jodmethyl das p-Nitromonomethylanilin zu erhalten, muſs man das Reaktionsgemenge $1^1/_4$ Stunde auf etwa 95°

erhitzen, das monomethylierte Prod. von dem dimethylierten durch Überführung in sein Nitrosamin, F. 101—102°, trennen und aus dem Nitrosamin das Monomethyl-p-nitranilin regenerieren. Die Eigenschaften der synthetisch dargestellten Basen stimmen durchaus mit den durch Umlagerung erhaltenen überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 359—79. 19/2. [7/2.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. eidgen. Polytechn.)
FROMM.

Hugo Schiff und **A. Ostrogovich**, *Harnstoffderivate des p-Phenylendiamins.* Tolidindichlorhydrat wird durch kochende Natriumacetatlsg. nicht acetyliert, sondern nur in Monochlorhydrat verwandelt. p-Phenylendiamindichlorhydrat wird bei der Behandlung mit 1 Mol. Natriumacetat in ein Monoacetylmonochlorhydrat, bei der Behandlung mit 2 Mol. Natriumacetat in die zugehörige freie Base, das *Acetylphenylendiamin*, F. 162°, $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{NH_2}$, verwandelt. Mit Chlorkohlensäureester in wasserfreiem Äther geht das Acetylderivat in *Acetamidophenylurethan*, F. 202,5°, über. Durch kochende HCl wird aus diesem Urethan die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält so das *Amidophenylurethan*, F. 72—73°, dessen Chlorhydrat bei 190° sich färbt, bei 242—244° unter Zers. schm. u. bei der Behandlung mit Kaliumcyanat in *Uramidophenylurethan*, F. 197—198°, $C_6H_4<^{NH.CO.NH_2\ (1)}_{NH.CO_2.C_2H_5\ (4)}$, übergeht. — Schm. man Acetylphenylendiamin mit Harnstoff, so entstehen *Di-(Acetylamidophenyl)-harnstoff*, F. 344° (korr.), $CO(NH^1.C_6H_4NH^4.C_2H_3O)_2$, und Acetylamidophenylharnstoff Die letztere Verb. wird leichter erhalten, wenn salzsaures Acetylphenylendiamin mit Kaliumcyanat behandelt wird. Der *Acetylamidophenylharnstoff*, $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O\ (1)}_{NH.CO.NH_2\ (4)}$, F. 354° (korr.), wird durch kochende HCl verseift u. bildet *p-Amidophenylharnstoff*, F. 129—130°, dessen Chlorhydrat sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. Wird bei der Einwirkung von Kaliumcyanat statt des Chlorhydrats das neutrale Sulfat des Acetylphenylendiamins verwendet, so wird nur ein Teil desselben in den substituierten Harnstoff übergeführt, der andere verwandelt sich in das Disulfat des Acetylphenylendiamins, F. gegen 285° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 398—401. 19/2. [31/1.] Florenz. Univ.-Lab.)
FROMM.

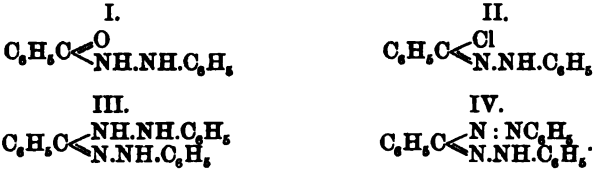
H. v. Pechmann u. **Paul Runge**, *Oxydation der Formazylverbindungen.* (Vorl. Mitt.) Formazylverbb. werden durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms zu farblosen Ammoniumbasen oxydiert. Vff. nehmen an, daſs in erster Phase der Imidowasserstoff des Formazyls zu einer Hydroxylgruppe oxydiert wird, und daſs in zweiter Phase das Hydroxyl unter Ringschlieſsung an das benachbarte Stickstoffatom wandert:



Das Endprod. ist ein Derivat des Phenyltetrazols und wird als *Triphenyltetrazoloniumhydroxyd* bezeichnet. Die Base bildet selbst mit CO_2 Salze, das Chlorid krystallisiert mit $1H_2O$ oder mit 1 Mol. A. oder mit 1 Mol. Chlf. je nach dem Lösungsmittel; das Bromid verhält sich ähnlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 323 bis 324. 19/2. [1/2.] München. Lab. k. Akad. d. Wissenschaften.)
FROMM.

H. v. Pechmann, *Über die Bildungsweisen der Formazylverbindungen.* Zu den zwei bisher bekannten Methoden zur Darst. der Formazylverbb. nämlich aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol oder aus Phenylhydraziden und Phenylhydrazin unter spontaner Oxydation fügt Vf. eine dritte, bei welcher die Formazylverbb. aus Phenylhydrazonen und Phenylhydrazin unter spontaner Oxydation entstehen. — s-Benzoylphenylhydrazin I. wird mit Phosphorpentachlorid behandelt und liefert dabei neben

einem chlorfreien Prod., F. 131°, und einer phosphorhaltigen Verb., F. 161°, *Chloromethylbenzenphenylhydrazon* II., F. 131°, Prismen aus Aceton, unl. in W., wl. in k. A., liefert beim Kochen mit Alkalien s-Benzoylphenylhydrazin, F. 168°. Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin geht das Chloromethylbenzenphenylhydrazon über das hypothetische Produkt III. in *Formazylbenzol* IV., F. 174,5°, über:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 320—22. 19/2. [Juni 1893] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

C. Friedel und **A. Combes**, *Synthese der Basen der Pyrazolgruppe.* Vff. erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 170—180° die Hydrazone der Aldehyde oder Ketone mit einem grofsen Überschufs von Essigsäureanhydrid. Mit dem Hydrazon des gewöhnlichen Acetons erhält man *Dimethylphenylpyrazol*, K. 270°, und gleichzeitig das *Dimethylphenylpyrazolin.* Vff. haben das *Diacetylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(COCH_3).NH(COCH_3)$, und das *Methyldiacetylphenylhydrazin* dargestellt. Diese letzte Verb. ist eine im Vakuum bei 193—195° sd. Fl. Mit dem Diacetylphenylhydrazin haben Vff. nach derselben Methode wie mit den Hydrazonen ein Kondensationsprod., $C_{18}H_{18}N_4O$, F. 190—191°, dargestellt. Dasselbe läfst sich durch alkoh. Kali oder Destillation mit Zinkpulver in ein bei 143,5° schm. Prod. umwandeln, das die Formel $C_{11}H_{10}N_2$ zu haben scheint. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 115. 20/2. [26/1.*].) SACHSSE.

Ernst Beckmann, *Über die Reaktion zur Umlagerung von Oximidoverbindungen in Amide.* Bei der Umlagerung der Ketoxime in die isomeren Amide wirken nach der Meinung des Vfs. die Umlagerungsmittel „katalytisch". Bei der katalytisch angeregten Umlagerung des Benzaldoxims scheint es zu einer völligen Vereinigung der abgespaltenen Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome zu W. unter Hinterlassung von Nitril zu kommen; das hierbei vom Vf. mit Bestimmtheit nachgewiesene Benzamid kann in anderer Weise als durch Umlagerung entstehen, da Benzonitril durch ein Gemisch von Eg., Essigsäureanhydrid u. HCl bei längerem Stehen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° in Benzamid neben Acetbenzamid, F. 115°, umgewandelt wird. Beim Erhitzen der Benzaldoxime entsteht neben Spaltungsprodd. *Lophin*, F. 270—280°, woraus geschlossen wird, dafs Reagenzien, die auf die Benzaldoxime bei höherer Temperatur einwirken, zu Konstitutionsbestimmungen ungeeignet sind. Faſst man die Umlagerungsreaktion als eine katalytische auf, so kann man von Zwischenphasen absehen, und die Betrachtung derselben, sowie deren Verwertung zu Konstitutionsbestimmungen wird wesentlich vereinfacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 300—15. 19/2. [4/1.] Erlangen. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.) FROMM.

A. Stavenhagen und **H. Finkenbeiner**, *Verhalten von Zimmtsäurechlorid gegen Mikrophyten.* Durch Aspergillus fumigatus werden aus 5 g des Dichlorids nach vier Wochen 1,5 g einer Säure gebildet, die nach der Reinigung ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +1$ zeigen. Hefe ergab nach drei Wochen aus 6 g 2,2 g einer Säure vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +2{,}8$. Die Pilze waren nicht nur lebensfähig geblieben, sondern hatten sich auch, trotz deutlich nachweisbarer Mengen von Chlorstyrol und HCl, vermehrt. Kontrollversuche ergaben, dafs Zimmtsäuredichlorid ohne Pilze in 3—4 Wochen auch zum Teil in Chlorstyrol zerfällt, aber ohne eine optisch aktive

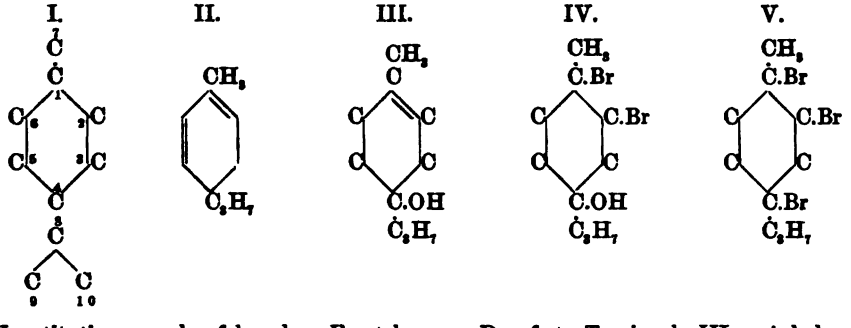
Säure zu bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 456—57. 19/2. [7/2.] Berlin. K. Techn. Hochschule.) FROMM.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (Fünfte vorl. Mitteilung.) Nomenklatur. Die Kohlenstoffatome werden nach Formel I. für das Cymol numeriert. Das *Hexahydrocymol* wird *Terpan* genannt, das *Dihydrocamphen* heifst *Camphan*. Die hieraus nach den Prinzipien der Genfer Konvention abgeleiteten Namen giebt die Tabelle:

Terpangruppe.		Camphangruppe.	
Neu.	Alt.	Neu.	Alt.
Terpan,	Hexahydrocymol,	Camphan,	Dihydrocamphen,
Terpen,	Tetrahydrocymol,	Camphen,	Camphen (Pinen),
Terpadien,	Dihydrocymol,	Camphanol,	Borneol,
Terpanol,	Menthol,	Camphanon,	Campher,
Terpenol,	Terpineol,	Camphadion.	Campherchinon.
Terpadiol,	Terpin,		
Terpanon,	Menthon,		
Terpadienon.	Carvol.		

Die doppelten Bindungen im Ringe werden nach den früher vom Vf. gemachten Vorschlage bezeichnet. Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung zwischen dem 1. und 2. Kohlenstoffatom. Doppelte Bindungen zwischen Ringkohlenstoffatomen und Kohlenstoffatomen der Seitenkette werden durch Zusatz der Zahl des Seitenkettenkohlenstoffes in Klammer bezeichnet, $\Delta^{1,4(8)}$ ist also das Zeichen, das der Formel VIIIa. entspricht. Je nachdem die an der doppelten Bindung beteiligten Kohlenstoffatome selbst primär, sekundär oder tertiär an Kohlenstoff gebunden sind, wird die zwischen denselben befindliche Doppelbindung als „sekundär-sekundär", „primär-tertiär" etc., bezeichnet. Doppelbindungen, die ganz im Ringe liegen, heifsen cyclische, solche, die halb im Ringe liegen, hemicyclische, und solche, die aufserhalb des Ringes liegen, acyclische.

Die Konstitution des Dipententetrabromides. Wegen der optischen Aktivität hält WALLACH die Formel II., $\Delta^{1,5}$-Tetradien, für Dipenten fest, obgleich er bei der Halogenwasserstoffaddition eine Verschiebung der doppelten Bindung annehmen mufs. Vf. hält diese Verschiebung für unwahrscheinlich und folgert die

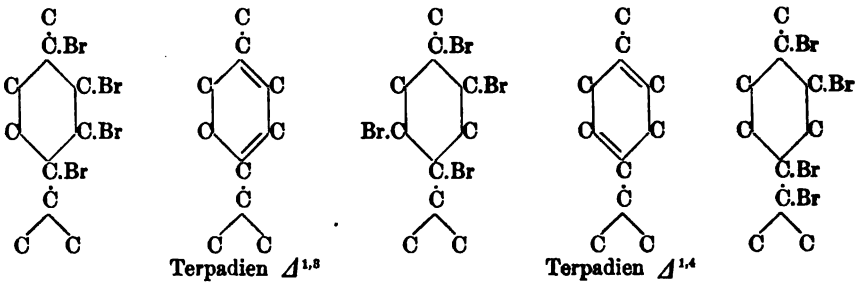


Konstitution aus der folgenden Entstehung. Das feste Terpineol, III., wird durch Brom in das Dibromid von WALLACH, IV., verwandelt, und das letztere durch Eisessigbromwasserstoff in 1,2,4-Tribromterpan, V., übergeführt. Durch Bromierung in der Kälte, bei welcher eine Atomwanderung so gut wie ausgeschlossen erscheint, wird dieses Tribromterpan in *Dipententetrabromid*, F. 124°, verwandelt. Da Dipenten

leicht aus dem Tetrabromid mit Eg. und Zinkstaub zurückgebildet wird, sind die Formeln VI., VII., VIII., für das Tetrabromid, und VIa., VIIa., VIIIa., für Dipenten möglich. Im nächsten Abschnitt wird die Formel VIIIa. für Dipenten ausgeschlossen.

$\Delta^{1,4(8)}$-*Terpadien*, identisch mit *Terpinolen*. Das $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadien enthält eine cyclische und eine hemicyclische tertiär-tertiäre Doppelbindung. Wie Prof. THIELE (vergl. Seite 581) am Tetramethyläthylen gezeigt hat, bilden Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung Nitrosochloride, die sich durch ihre blaue Farbe und ihr chemisches Verhalten von den bekannten Nitrosochloriden der Terpentinöle unterscheiden. Ein solches krystallisierendes blaues Nitrosochlorid hat nun Vf. aus einem Terpenolacetat erhalten. Das letztere mufs demzufolge eine tertiär-tertiäre hemicyclische Doppelbindung enthalten; dasselbe wurde auf folgendem Wege dargestellt.

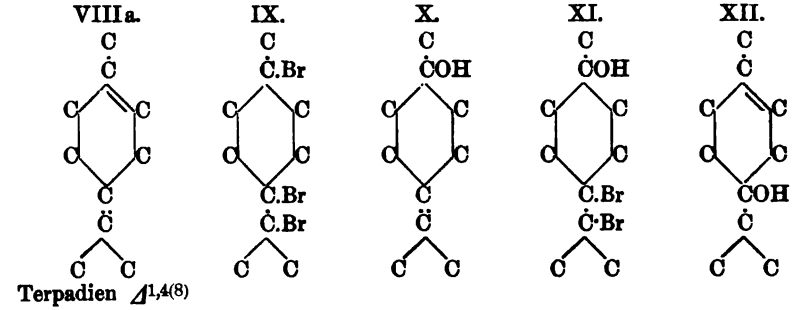
VI. VIa. VII. VIIa. VIII.



Terpadien $\Delta^{1,3}$ Terpadien $\Delta^{1,4}$

Das Tribromid, F. 110°, welches WALLACH durch Bromierung des 1,4-Dibromterpans erhalten hat, liefert mit Eg. und Zinkstaub das Acetat eines Terpenols und mufs daher zwei benachbarte und ein einzelstehendes Bromatom haben. Von den drei möglichen isomeren Tribromiden erklärt nur eine Formel IX. die Entstehung einer tertiär-tertiären hemicyclischen Bindung. Das auf diese Weise entstehende Acetat, das $\Delta^{4(8)}$-*Terpen-1-olacetat*, K_{17}. 110—120°, wird verseift zu $\Delta^{4(8)}$-*Terpen-1-ol*, 69—70°, X. Mit Br geben beide Körper Terpenoldibromide, das des Acetats schm. bei 103°, das des Terpenols, XI., bei 114—115°. Mit HBr geben das Terpenol u. sein Acetat

VIIIa. IX. X. XI. XII.



Terpadien $\Delta^{1,4(8)}$

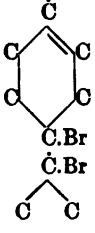
1,4-Dibromterpan, F. 64°. Die Terpenoldibromide gehen durch HBr in das Tribromid, F. 110°, IX., d. i. das Ausgangsmaterial über, ein Beweis, dafs keine Wanderung stattgefunden hat. Das Δ^{4-8}-Terpen-1-olacetat giebt mit Salzsäure u. Natriumnitrit eine blaue Lsg., aus welcher sich durch Zusatz von Eis blaue Krystalle, F. 82°, des Nitrosochlorides ausscheiden, welche beim Erwärmen mit verd. A. in ihre Komponenten zerfallen, also sich dem Nitrosochlorid des Tetramethyläthylens analog verhalten. Ein ähnliches Nitrosochlorid liefert das Terpenol selbst, welchem demnach, wie erwähnt,

Formel X. zukommt. Da dem *festen Terpenol* von SCHIMMEL die Formel XII. zukommt, bleibt für das *flüssige Terpenol* (Fliedergeruch von SCHIMMEL) nur die Formel XIII., welche somit für das letztere festgestellt ist. Um Umlagerungen bei der Abspaltung von W. aus dem Terpenol, X., zu vermeiden, wurde diese Abspaltung durch sd. Chinolin bewirkt; der hierbei entstehende Körper ist *Terpinolen*, VIIIa. Sowohl auf diesem Wege gewonnenes, als auch nach WALLACH dargestelltes Terpinolen giebt mit 2Br ein Dibromid, F. 69—70°, und mit 4Br das von WALLACH beschriebene Terpinolentetrabromid. Das Terpinolendibromid, F. 69—70°, verwandelt sich mit Eisessigbromwasserstoff in 1,4,8-Tribromterpan, IX., und läfst sich in das charakteristische blaue Nitrosochlorid überführen, darum ist dieses Dibromid als Δ^{1},4,8-*Dibromterpen*, XIV., aufzufassen.

Konstitution des Dipentens. Von den drei nach obigen Ausführungen möglichen Formeln für das Dipenten VIa, VIIa., VIIIa., ist die letztere die des Terpinolens. Von den zwei übrigbleibenden giebt Vf. der Formel VIa. den Vorzug, weil, wie bei den Hydroterephtalsäuren u. Hydrophtalsäuren beobachtet wurde, eine Doppelbindung im Ringe die andere anzieht. Das Dipenten ist daher $\Delta^{1,8}$-*Terpadien*.

XIII.

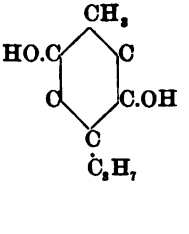
XIV.



XV.

XVI.

XVII.



WALLACH's Beobachtung, dafs aus dem Δ^{1}-Terpen-4-ol durch Abspaltung von W. Terpinolen und Dipenten entstehen, ist mit diesen Folgerungen in gutem Einklang. Dafs dagegen WALLACH aus Monobromisocymol, K_{18-15}. 140—145°, Dipententetrabromid erhalten hat, glaubt Vf. auf eine Verunreinigung des vermeintlichen Monobromids durch Dibromdipenten zurückführen zu müssen.

Konstitution des Terpinens. Das Terpinen giebt mit HBr nicht 1,4-Dibromterpan, gehört also nicht zu den Terpadienen, welche sich vom Δ^{1}-Terpen-4-ol ableiten. Da das Terpinen das Endprodukt von der Einw. von Säuren ist, mufs es nach Vf. die Doppelbindungen in benachbarter Stellung haben. Nach Abzug der Stellung $\Delta^{1,3}$, welche dem Dipenten entspricht, bleiben die Formeln XV. u. XVI. für Terpinene übrig. Hier gewinnt die Synthese eines terpinenartigen Körpers aus Methylisopropylchinit, XVII., Interesse (vgl. **93**. I. 519). Vf. hält diesen Körper nunmehr für das niedriger siedende Terpinen, XVI.

Nach diesen Untersuchungen enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff und ist doch die racemische Verb. zweier enantiomorpher Substanzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 436—54. 19/2. [5/2.*] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften.) FROMM.

O. Doebner, *Die Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren, eine spezifische Reaktion auf Aldehyde, insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Ölen.* 1 Mol. eines Aldehyds oder eine entsprechende Menge des Öles, welches den Aldehyd enthält, 1 Mol. Brenztraubensäure u. 1 Mol. β-Naphtylamin reagieren in abs. alkoh. Lösung bei 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler unter Bildung von *α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren* nach der Gleichung:

$$R.CHO + H_2C.CO.COOH + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.R\\C:CH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O + 2H.$$

Diese so entstehenden Säuren krystallisieren gut, ihre FF. sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch; durch Erhitzen über ihren F. gehen die Säuren unter Verlust von CO_2 in die *α-Alkyl-β-naphtochinoline*, welche meist gut krystallisieren, über. Ketone geben diese Rk. nicht. Bei Abwesenheit von Aldehyden reagiert die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd, bei dieser Rk. entsteht dann *α-Methyl-β-naphtocincholoninsäure*, F. 310°, und beim Erhitzen der letzteren Verb. *β-Naphtochinaldin*, F. 82°. Mit Hilfe dieser Rk. wurde aus Citronellaöl. K. 200—250°, der Citronellaldehyd *als Citronellon-β-naphtocinchoninsäure*, F. 225°, aus Citral *Citryl-β-naphtocinchoninsäure*, F. 197°, gewonnen. Aus Citronenöl gewinnt man beide eben beschriebenen Säuren, womit das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen ist. Die Zuckerarten, welche die Aldehydgruppe enthalten, geben diese Rk. nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 352—54. 19/2. [19/12. 93.] Halle. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Physiologische Chemie.

S. Winogradsky, *Die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben.* Es ist jetzt dem Vf. gelungen, den stickstofffixierenden Organismus, über den er schon früher (**93**. II. 283) Mitteilungen gemacht, zu isolieren. Bedingung für die Isolierung ist Schutz vor Luft. In reinem Zustande auf zuckerhaltige Fll. ausgesäet, die in dünner Schicht der Luft ausgesetzt sind, unterbleibt jede Entw. des Bacillus, führt man aber gleichzeitig andere Bacillen ein, so beginnt die Gärung und die Entwicklung sofort. Der anaërobie stickstofffixierende Bacillus wird also durch die Ggw. anderer aërobier Organismen vor dem Sauerstoff der Luft geschützt, was für seine Entwicklung in einem so gut durchlüfteten Mittel, wie es der Ackerboden ist, von Wichtigkeit ist. Um die Fixierung des gasförmigen N durch diesen Mikroben zu bewirken, muſs man eine zuckerhaltige, von N-Verbb. freie Zuckerlsg. anwenden und diese in dünner Schicht mit einer Stickstoffatmosphäre in Berührung setzen. Unter diesen Umständen sind Wachstum und Gärung sehr energisch, wie folgende Verss. zeigen:

		1.	2.
Dextrose in Grammen		20,0	20,0
Stickstoff in Milligrammen	Anfänglich	0,0	0,0
	Gewinn	28,0	24,7

Der Bacillus entwickelt sich weder in Fleischbrühe, noch auf Gelatine. Als hauptsächlichste Gärungsprodd. treten auf: Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Vf. glaubt, daſs die Fixierung des freien N so geschieht, daſs durch Einw. nascierenden Wasserstoffs auf denselben im Protoplasma Ammoniak entsteht. (C. r. **118**. 353—55. [12/2.*].) SACHSSE.

Edmund Jensch, *Die Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper.* Auf der Gemarkung der Schwarzenberger Hütte wurden im Sommer 1892 im sumpfigen Terrain Erdbeer- und Himbeersträucher beobachtet, deren Früchte durch ihre Gröſse und hellstrahlende Farbe auffielen. Dieselben waren auſserordentlich schnell vergänglich u. schmeckten so nachhaltig nach Chlorcalcium, daſs für längere Zeit eine Reizung der Schleimhäute zu verspüren war. Im Februar des Jahres

waren in der etwa 80 m entfernten Kupferextraktion 60 hl Calciumchloridkupferlauge durch den Bruch einer Bodendaube der Auslaugetrommel ausgelaufen und hatten sich zum Teil dem Boden mitgeteilt, welcher das Salz den Pflanzen noch nach 6 Monaten zuführte. Der Aschengehalt der kranken Beeren, insbesondere der Chlorgehalt, war abnorm hoch. (Z. angew. Ch. 1894. 111—12. 15/2.) MEYER.

A. Kossel, *Über die Lymphzellen.* Die Chemie der Lymphzellen darf sich nicht nur darauf beschränken, daſs sie die Bestandteile derselben aufzählt, ihre Eigenschaften und chemische Konstitution klarlegt, sondern auch, daſs sie die Verteilung der Stoffe in der Zelle, die Beziehung der chemischen Bestandteile zu den anatomischen Elementen kennen lehrt. Dementsprechend sind die Forschungen über die chemische Zus. der Lymphzellen zwei verschiedene Wege gegangen. Für den ersten Weg kann man sich das Material in gröſserer Menge aus den Lymphdrüsen, vornehmlich aus der Thymusdrüse durch Auspressen und Zentrifugieren, verschaffen.

Man unterscheidet zunächst *„primäre Zellstoffe“*, die wir in jeder entwicklungsfähigen, selbst in der jugendlichen Zelle, antreffen; hierher gehören Eiweiſskörper, Lecithin, Cholesterin und einige anorgische Stoffe, unter diesen das saure Kaliumphosphat. Ebenso gehören die Nucleïnstoffe hierher. *„Sekundäre Zellstoffe“* nennt man solche, die nicht in jeder entwicklungsfähigen Zelle vorzufinden sind, sondern nur in gewissen Zellen und in gewissen Entwicklungsstadien aufzutreten pflegen. Solche sind das Glykogen, die Fette und das Protagon, der Inosit und die Amidovaleriansäure, ein Zersetzungsprodukt der Eiweiſskörper. Unter den erstgenannten Substanzen nehmen die Nucleïnstoffe der Menge nach die erste Stelle ein. Die darin enthaltenen *Nucleïnsäuren* enthalten stickstoffhaltige cyklische Gruppen (Adenin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin) und zeigen eine nahe Verwandtschaft zur Harnsäure, welche letztere aus den Bestandteilen des Zellkernes hervorgeht. Von den Zersetzungsprodukten der Nucleïnsäure des Thymus ist das krystallisierende *Thymin* (S. 40) zu erwähnen. Es ist unrichtig, das Eiweiſs allein als den wichtigsten Bestandteil der lebenden Substanz anzusehen, vielmehr kommt der Nucleïnsäure eine ebenso wichtige Rolle zu. Das Nucleïn bildet sich aus dieser Säure u. Eiweiſs (ALTMANN, **90**. I. 126); mit dem Nucleïn in Verb. finden wir in der Lymphzelle noch einen anderen Körper eiweiſsartiger Natur, das *Histon*. Das Ganze bezeichnet man als *Nucleohiston* (**89**. II. 50; **92**. I. 139; II. 83; **93**. I. 787; II. 33. 649). Das Histon konnte Vf. synthetisch aus Protamin u. Eiweiſs erhalten. Aus der hierbei entstandenen Verb. lieſs sich durch Spaltung das Protamin bisher aber noch nicht erhalten, was wohl zum Teil an den noch wenig bekannten Eigenschaften des Protamins liegt, zum Teil aber auch an der Eigentümlichkeit sogen. „prosthetischer Gruppen“, sich fester an das Eiweiſsmolekül anzuschlieſsen, wie dies z. B. SCHMIEDEBERG für das Eisen nachwies.

Um die Verteilung der Nucleïnverbb. unter dem Mikroskop zu verfolgen, bedient man sich der von EHRLICH empfohlenen Mischung von Methylgrün u. Säurefuchsin. Die Eiweiſskörper verbinden sich mit dem sauren, die Nucleïnsäure mit dem basischen Farbstoff. So nehmen also die ersteren eine rein rote, die letztere eine rein grüne Färbung an. In den aus Eiweiſs und Nucleinsäure zusammengesetzten Verbb. ist der Farbenton ein gemischter, und zwar ist er in dem ziemlich stark sauren Nucleïn ein blaugrüner, in dem neutralen Nucleohiston ein violetter. In den ruhenden Kernen der Lymphzellen herrscht der violette Ton vor, während bei der Mitose und in anderen physiologischen Zuständen die der ungepaarten Nucleïnsäure entsprechende grüne Färbung durch das EHRLICH'sche Gemisch zum Vorschein gebracht wird. Die Bedingungen, unter welchen das Freiwerden der Nucleïnsäure in den Zellen stattfindet, und die Verhältnisse der verschieden festen Bindung an das Eiweiſs sind bisher noch wenig erforscht. Mit NEUMANN gemeinsam konnte nur festgestellt werden, daſs die Lymphzellen der Thymusdrüse von allen bisher untersuchten Organen zur Darst. der freien Nucleïnsäure am besten geeignet sind.

Die leichte Vereinigung der Nucleïnsäure mit Eiweiſskörpern erklärt die stark baktericiden Eigenschaften derselben, welche von H. Kossel untersucht worden sind. 0,5%ig. Nucleïnsäurelsg. vermag in kurzer Zeit Cholera- u. Typhusbacillen, sowie pyogene Kokken zu töten. Wahrscheinlich ist die Nucleïnsäure eine der Abwehrstoffe, über welche der Organismus den pathogenen Bakterien gegenüber verfügt. (Dtsch. med. Wchschr. **20**. 146—48. 15/2. [5/2.*] Verein für innere Med. Berlin.) Proskauer.

A. Ritter, *Der Eiweiſsbedarf des Menschen.* Die Versuche wurden an zwei Männern angestellt. Der eine, mittelkräftig, von 65,4 kg Körpergewicht, erhielt in der Nahrung 5,59 g N = 34,94 g Eiweiſs, 156 g Fett; 422 g Kohlehydrate und 70 g A. mit einem Gesamtbrennwert von 3620 Calorien. Damit konnte sich der Mann nicht im N-Gleichgewichte erhalten, er verlor am sechsten Tage noch 1,36 g N, während des ganzen Vers. 23,3 g N = 146 g Eiweiſs = 834 g Muskelfleisch. Es wäre unmöglich gewesen, den Vers. noch weiter auszudehnen, da diese Kost nur mit groſser Mühe bewältigt werden konnte. Durch Vermehrung des Eiweiſses in der Nahrung gelang es, in einer zweiten Versuchsreihe N-Gleichgewicht herzustellen. Der andere Mann, 86,3 kg schwer, mit kräftiger Muskulatur, erhielt in der Nahrung 8,808 g N = 55,05 g Eiweiſs, 158,8 g Fett, 645,9 g Kohlehydrate und 70 g A., was einem Brennwert von 4661 Cal. entspricht. Auch dieser konnte sich nicht damit auf seinen Eiweiſsbestand erhalten. Er verlor am sechsten Tage noch 1,78 g N = 11 g Eiweiſs, im ganzen 542 g Muskelfleisch. In einem zweitägigen Hungerversuch zeigte er einen Eiweiſsumsatz von 73 und 81 g. Demnach hatte durch die groſsen Mengen von Kohlehydraten und Fetten nur eine Ersparnis von höchstens ca. 20 g des Körpereiweiſses stattgefunden. Bei längerer Versuchsdauer wäre sicherlich N-Gleichgewicht eingetreten, aber erst nach stärkerer Reduzierung des Bestandes an Körpereiweiſs. Es ist dadurch wiederum gezeigt, daſs ein Mensch mit weniger als 118 g Eiweiſs (das von Voit bei seinen bekannten Verss. gefundene Kostmaſs) sich allerdings zu erhalten vermag, aber ebenso, daſs man nicht beliebig das Eiweiſs durch Kohlehydrate und Fette unter allen Umständen ersetzen kann. (Sitzber. d. Gesellsch. f. Morphologie u. Physiol. in München **9**. II. 62; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 739—40. 10/2.) Sachsse.

N. Gréhant, *Absorption von Wasserstoff und Stickoxydul durch die Lungen.* Vf. zeigt durch einige Verss., daſs Wasserstoff und Stickoxydul von der Lungenoberfläche rasch aufgenommen und ebenso rasch wieder ausgeatmet werden, wenn nachher reine Luft geatmet wird. (C. r. 10/6. 93. 616; Cent.-Bl. f. Physiol. **7**. 719. 10/2.) Sachsse.

M. Arthus, *Eine Parallele zwischen der Gerinnung des Blutes und der Labgerinnung der Milch.* Beide Gerinnungen stimmen in den meisten Punkten genau überein: physikalische Eigenschaften des Koagulums, Einfluſs der Temperatur, der Kalksalze etc., Ähnlichkeit der Muttersubstanz und ihrer Spaltungsprodukte. Beide Gerinnungen unterscheiden sich durch folgende Einzelheiten: durch Schlagen kann wohl das Fibrin, nicht aber der Käse als zusammenhängende M. gewonnen werden. Bei der Fibringerinnung kann das Calcium nur durch Strontium, bei der Labgerinnung durch Strontium, Barium oder Magnesium vertreten werden. Das Fibrinogen wird in zwei Globuline gespalten, das Caseïn in Caseum und eine Proteose umgewandelt. (C. r. 22/4. 93. 435; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 702. 10/2.) Sachsse.

F. Falk, *Postmortale Blutveränderungen.* Vf. hatte die Beobachtung gemacht, daſs beim Menschen in manchen Fällen rasch tödlicher innerer Blutungen massige Blutergüsse in den groſsen Körperhöhlen sich lange flüssig erhalten, und daſs die Trennung des Serums vom Fibrin, die Abscheidung klaren, gelben Serums aus dem Blute so deutlich wie auſserhalb der Leiche im Versuchsglase selten ausgesprochen ist. Die Annahme lag nun nahe, daſs etwa mit der Leiche vorgenommene Mani-

pulationen die jenem Prozesse zum Ablauf nötige Ruhe nicht gewährten. Indes gelang es auch am Tierkadaver bei vollkommener Ruhe desselben nur schwer, die Abscheidung eines blutkörperchenfreien Serums zu erzielen. Die Tierversuche bestätigten aber die Beobachtung einer Verzögerung der Gerinnung des Blutes bei grofsen Ergüssen und der Trennung des Serums vom Fibrin innerhalb der grofsen Körperhöhlen. (Vierteljahrsschrift für gerichtl. Med. 1893. 60; Centr.-Bl. f. Physiol. 7. 723. 10/2.) SACHSSE.

G. Menicanti und **W. Prausnitz**, *Das Verhalten verschiedener Brotarten im menschlichen Organismus.* Aus den vorhandenen Verss. von GUST. MEYER (**71**. 453), RUBNER (**80**. 151) und WICKE (**91**. I. 106) geht hervor, dafs bei Genufs von feinerem Brot weniger Kot gebildet wird als bei Aufnahme gröberen Brotes, es fehlt aber die Antwort auf eine Anzahl anderer sehr wichtiger Fragen. Zunächst mufste festgestellt werden, ob Roggen und Weizen, wenn sie in gleicher Weise vermahlen u. verbacken werden, Differenzen in der ausgeschiedenen Kotmenge zeigen. Weiterhin mufste untersucht werden, wie sich Brote verhalten, bei denen zwar dieselben Mehle, das eine Mal jedoch Hefe, das andere Mal Sauerteig zur Teigbereitung benutzt wurde, und ferner sollten Verss. mit geschältem und ungeschältem Roggen und Weizen ausgeführt werden, weil die WICKE'schen Dekortikationsversuche den Vff. nicht beweisend erschienen.

Aus alledem, was die hygienisch-physiologischen Unterss der Vff. ergeben haben, ziehen dieselben den Schlufs, dafs die Entwickelung, welche die Technik der Müllerei und Bäckerei genommen hat, auch von wissenschaftlichem Standpunkt aus durchaus glücklich und zufriedenstellend zu nennen ist. Die leichter resorbierbaren zentralen Teile der Getreidekörner werden zu einem sehr feinem Mehle zermahlen, während die peripheren Teile (Kleie), die schwerer resorbierbar sind und die Abscheidung gröfserer Mengen von Darmsaft bedingen, zunächst vom menschlichen Genufs ausgeschieden, für das Vieh verwandt werden, dessen Verdauungskanal dieselben leichter und vollständiger bewältigen kann.

Bei Aufnahme von Broten, welche aus denselben Mehlen, das eine Mal mit Sauerteig, das andere Mal mit Hefe gebacken waren, war die Menge des ausgeschiedenen Kotes im letzten Falle eine kleinere. Weizenbrot verhält sich in bezug auf die Kotbildung erheblich besser als Roggenbrot. Brot, zu dem Weizen- und Roggenmehl verwandt wird, verhält sich günstiger als reines Roggenbrot, ungünstiger als reines Weizenbrot. Die Dekortikation des Getreides bietet nicht die Vorteile, die ihr in den letzten Jahren wiederholt nachgerühmt wurden. Es ist zunächst unrichtig, dafs die dekortizierten Körner vollständig zu Mehl vermahlen werden können. Es scheint jedoch, dafs aus dekortizierten Körnern bei möglichst starker Ausmahlung (80—82%) feineres Mehl in etwas gröfserer Menge erhalten werden kann, als dies gewöhnlich der Fall ist. Das Mehl aus dekortizierten Körnern war dunkler als das aus nicht dekortizierten und ist daher weniger leicht verkäuflich. Nach Aufnahme von Brot aus dekortiziertem Getreide erscheint meist etwas weniger Kot, was auf die feinere Vermahlung der Körner unter den vorliegenden Verhältnissen zurückzuführen ist.

Die in der Arbeit mitgeteilten sog. Ausnutzungsversuche sprechen dafür, dafs der dabei ausgeschiedene Kot gröfstenteils von den Darmsäften, aber nicht von unresorbierbaren Nahrungsteilen herstammt; die Brotart scheint die Absonderung der Darmsäfte und damit die Kotbildung infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit zu beeinflussen. Lockeres poröses Brot ist leichter resorbierbar als festes, schweres Brot, das den Darm zur Abscheidung einer gröfseren Menge von Darmsäften anregt. Die physikalische Beschaffenheit des Brotes (Porosität, Volum, spez. Gewicht) ist von der Getreideart, dem Vermahlungsprodukt und der Mehlqualität abhängig. Von den in Deutschland üblichen Mehlarten liefert feines Weizenmehl das poröseste, grobes

Roggenmehl, resp. Roggenschrot das festeste Brot. Die Teilchen der in Deutschland gemahlenen Mehle haben einen gröfsten Durchmesser von ca. 0,10—0,18 mm, die feineren Mehle haben einen höchsten Durchmesser von ungefähr 0,10—0,14 mm. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Schrotmehle, deren Bedarf und Verbrauch immer mehr zurücktritt. (Z. Biolog. **30**. 328—65. 23/2. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

W. Prausnitz, *Zusatz zu vorstehender Arbeit.* Mit Bezug auf die von LEHMANN erschienene Arbeit über Mehl und Brot (S. 89) hat Vf. noch Erhebungen angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die deutschen Mehle erheblich feiner sind, als dies von LEHMANN angenommen und angegeben wird. LEHMANN's Unterss. geben nur über die für Schrotbrot verwandten Mehlprodukte, nicht aber über die Mehle Deutschlands Auskunft. Die von LEHMANN angewandte Methode der Unters. hätte nur dann zu brauchbaren Resultaten führen können, wenn derselbe passende Siebe benutzt hätte. Die Weite der feinsten der LEHMANN'schen Siebe ist noch erheblich gröfser als der Durchmesser auch der gröberen deutschen Mehle, von den Schrotmehlen natürlich abgesehen. Die von LEHMANN über die in der Müllerei gebrauchten Siebe gemachten Angaben konnte Vf. nirgends bestätigt finden. (Z. Biolog. **30**. 365—67. 23/2.) SACHSSE.

A. U. Zacharjewsky, *Der Stickstoffwechsel während der letzten Tage der Schwangerschaft und der ersten Tage des Wochenbettes.* Mit Übergehung der Beobachtungen, die Vf. über die Schwankungen des Körpergewichtes der Schwangeren macht, beschränken wir uns hier nur auf die Mitteilung über die chemischen Verhältnisse der Ausscheidungen. Die Harnstoffausscheidung bewegte sich durchaus in den physiologischen Grenzen. In einigen Fällen ergaben sich allerdings von der Mittelzahl sehr abweichende Werte, was aber nicht zu der Schlufsfolgerung berechtigen kann, dafs während der Schwangerschaft die Zers. N-haltiger Stoffe gesteigert oder vermindert sei. Auch die Harnsäure bewegte sich in normalen Grenzen. Man darf indes daraus nicht schliefsen, dafs die Zersetzungsprozesse im Organismus der Schwangeren sich ganz so wie in dem der Nichtschwangeren vollziehen. Bei den Schwangeren wird nämlich ein Teil des aus dem Darm resorbierten Stickstoffes im Körper zurückgehalten oder angesetzt. Es ist bemerkenswert, dafs in allen Fällen bis auf einen am Tage vor der Geburt verhältnismäfsig viel mehr N zurückgehalten wurde, als an den vorhergehenden Tagen, besonders bei Erstschwangeren. Vielleicht soll dadurch Material für die grofse Arbeitsleistung bei der Geburt aufgespeichert werden. Es ist nicht möglich, dies durch eine verhinderte Ausscheidung N-haltiger Prodd. durch die Niere, z. B. infolge der veränderten Druckverhältnisse in der Bauchhöhle zu erklären, da die Harnmenge nicht vermindert, manchmal sogar gesteigert ist.

Der Organismus der Wöchnerinnen kehrt von den durch die Schwangerschaft und die Geburt hervorgerufenen Veränderungen zum normalen Zustande, d. h. zum N-Gleichgewicht zurück. Ein Teil der Wöchnerinnen wird nur leicht durch den Geburtsakt affiziert, solche erleiden nur einen unbedeutenden N-Verlust u. gelangen rasch zu ihrem normalen Zustande. Ein anderer Teil wird durch den Geburtsakt schwerer angegriffen, und gelangt nur langsam unter beträchtlichem N-Verluste zum Normalzustande. Die Hauptmenge des N wird auch bei den Wöchnerinnen im Harn ausgeschieden. Die Ausscheidung durch die Milch und Lochien tritt gegen die durch den Harn zurück. Nur am Tage der Geburt und an den ersten Tagen des Wochenbettes tritt der N-Verlust durch die Lochien mehr hervor. Der N-Wechsel vollzieht sich im Wochenbette derart, dafs in den ersten 4—5 Tagen die Ausfuhr die Einfuhr übertrifft. Doch überwindet der Organismus bald die durch den Geburtsakt hervorgerufenen Veränderungen, indem in normal verlaufenden Fällen sich schon am fünften Tage das N-Gleichgewicht einstellt. Danach findet der Wiederansatz des durch die Geburt erlittenen Verlustes durch einen Ansatz von Substanz statt, bis am 9—10. Tage wieder der Gleichgewichtszustand hergestellt ist.

Der Harn reagiert meist sauer und enthält für gewöhnlich kein Eiweifs. Die Reduktionsfähigkeit des Harn nimmt vom Tage der Geburt an allmählich zu und erreicht am vierten Tage mit 0,52% ein Maximum, sinkt dann etwas, jedoch nicht bis zum normalen Verhalten, um dann wieder am achten Tage bis auf 0,52—0,53% zuzunehmen. Diese Steigerung hängt unzweifelhaft mit der zu dieser Zeit beginnenden Laktation und dem Zustande der Brustdrüsen zusammen. Man kann vermuten, dafs die gröfsere Reduktionsfähigkeit des Harns der Wöchnerinnen im wesentlichen auf einer Ausscheidung von Milchzucker beruht. (Z. Biolog. **30**. 368—438. 23/2. Kasan. Med. Chem. Lab. von TSCHERBAKOFF.) SACHSSE.

William J. Smith, *Die Schwefelsäurebildung im Organismus.* Bei einigen schwefelhaltigen organischen Substanzen ist die Verb. des Kohlenstoffs mit dem Schwefel so fest, dafs sie im Organismus nicht gelöst wird. Solche Substanzen werden also keinen Schwefel im Harn ergeben. Hierzu gehören Äthylmerkaptol des Acetons, $(CH_3)_2{=}C{=}(SC_2H_5)_2$, und Thiophen. Diese beiden Verbb., obwohl in den meisten Beziehungen höchst verschieden, haben doch Ähnlichkeit insofern, als sie zweiwertigen Schwefel enthalten, wovon jede Affinität durch Kohlenstoff gesättigt ist. Es sollte daher untersucht werden, ob dasselbe Resultat auch mit anderen auf gleiche Weise konstruierten Schwefelverbb. erreichbar wäre. Zu diesem Zweck wandte Vf. *Äthylsulfid* an, das einer Hündin eingegeben wurde, und fand, dafs auch diese Substanz, wie das Äthylmerkaptol und Thiophen, durch den Körper geht, ohne dafs ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird. Dafs indes die oben angegebene Konstitution dieser Verbb. den Schwefel vor der Oxydation nicht schützt, ergiebt sich aus den weiteren vom Vf. festgestellten Thatsachen, dafs die Eingabe von *Carbaminthiosäureäthylester*, $NH_2.CO.SC_2H_5$, und von *Carbaminthioglykolsäure*, $NH_2.CO.SCH_2.COOH$, eine Vermehrung der Schwefelsäure im Harne hervorbrachte. (PFLÜGER's Arch. **55**. 542—49. 10/2. Hannover. Tierärztl. Hochschule.) SACHSSE.

F. Röhmann, *Die Säurebildung im Muskel bei der Totenstarre.* Den Beweis dafür, dafs die bei der Totenstarre entstehende Säure wirklich Milchsäure ist, lieferte R. BÖHM. Vf. hat weiterhin aus dem Verhalten, das sowohl der totenstarre wie tetanisierte Muskel zu blauem Lackmoidpapier zeigt, geschlossen, dafs die Milchsäure nicht die Säure sein kann, welche die Rötung des blauen Lackmuspapieres bedingt. Milchsäure rötet schon in einer 0,01%ig. Lsg. blaues Lackmoidpapier. Wäre daher diejenige Säure, auf deren Wirkung die Rotfärbung des blauen Lackmuspapieres beruht, Milchsäure, so müfste auch das blaue Lackmoidpapier gerötet werden. Neuerdings sind von BLOME (**91**. I. 678) und von HEFFTER (**93**. II. 378) zwei Arbeiten erschienen, die sich in Gegensatz zu den angeführten, sicher konstatierten Thatsachen setzten. BLOME behauptet, dafs bei der Starre keine Bildung von Säure stattgefunden habe, und dafs der frische Muskel genau die gleiche Menge freier Säure aufweise, wie der starre. HEFFTER bestätigt die Angabe von BLOME und kommt ferner, im Gegensatz zu BÖHM, zu dem Schlufs, dafs bei der Totenstarre keine Milchsäure entsteht. HEFFTER glaubt, aufserdem zeigen zu können, dafs im Muskel stets freie Milchsäure enthalten ist.

Die Methoden, auf die sich diese Angaben stützen, werden nun vom Vf. einer eingehenden Kritik unterworfen, als deren Resultat sich ergiebt, dafs die Angabe von BLOME und HEFFTER, dafs sich die Acidität des Muskels bei der Totenstarre nicht ändere, zum mindestens in dieser allgemeinen Fassung unrichtig ist. Gegen den weiteren Schlufs von HEFFTER, dafs die Milchsäure auch im Muskel selbst zum Teil frei, d. h. nicht an Basen gebunden ist, lassen sich schon von vornherein gewisse Bedenken geltend machen, da Blut und Lymphe kohlensaure und phosphorsaure Alkalien enthalten, die genügen dürften, um die sich bildende Milchsäure sofort zu neutralisieren. Auch im zirkulationslosen tetanisierten oder erstarrten Muskel ist die

Ggw. von freier Milchsäure höchst unwahrscheinlich. Gegen die Richtigkeit jener Angabe sprechen aber auch noch folgende Thatsachen: Erstens das oben erwähnte Verhalten des Muskels zu blauem Lackmoidpapier, ferner die Aschenanalysen des Muskels. HOPPE-SEYLER schließt aus denselben, daß sekundäres Kaliumphosphat der hauptsächlichste anorganische Bestandteil des Muskels ist, und ist der Ansicht, daß ein Teil desselben ausreicht, um bei der Totenstarre die Milchsäure unter Bildung von primärem Phosphat zu neutralisieren. HEFFTER will allerdings aus seinen Versuchen schließen, daß der Muskel keine sekundären, sondern nur primäre Phosphate enthält, indes zeigt Vf. in sehr einfacher Weise, daß der Fleischextrakt thatsächlich sekundäre Phosphate enthält oder sich zum mindenstens so verhält, als ob er sie enthielte.

Die Thatsache, aus welcher HEFFTER den Schluß zieht, daß im Muskel freie Milchsäure enthalten sei, ist durchaus richtig. Man kann aus dem Fleischextrakte durch alleinige Extraktion mit A. u. Ä. freie Milchsäure erhalten. Diese Milchsäure ist aber nicht schon im Muskel frei, sondern wird erst bei der Extraktion mit A. aus milchsauren Salzen in Freiheit gesetzt, und zwar wirkt das primäre Kaliumphosphat zerlegend auf die milchsauren Salze. Milchsaures Natrium wird durch primäres K-Phosphat zerlegt, die Menge der freiwerdenden Milchsäure ist aber nur gering. Viel größere Mengen von freier Milchsäure entstehen aber, wenn man milchsauren Kalk u. primäres K-Phosphat zusammenbringt. Die Menge der freiwerdenden Milchsäure ist also abhängig von der Acidität des primären Phosphats und von der Basis, an welche die Milchsäure gebunden war. Es erklärt sich hiernach leicht, warum BÖHM aus dem Wasserextrakte beim Schütteln mit Ä. geringe Mengen freier Milchsäure erhielt, und auch die Resultate von HEFFTER lassen sich in Beziehung zur Wirkung der primären Phosphate bringen. (PFLÜGER's Arch. **55**. 589—605. 10/2. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

O. Schmiedeberg, *Über das Ferratin und seine diätetische und therapeutische Anwendung.* (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 101—17. — C. **94**. 210.) ARENDT.

L. Brieger und **Georg Cohn**, *Beiträge zur Konzentrierung der gegen Wundstarrkrampf schützenden Substanz aus der Milch.* Die gegen Wundstarrkrampf schützende Substanz ist in genügender Menge in der Milch der gegen Tetanus immunisierten Ziegen enthalten (**93**. I. 620). Wie Vf. zusammen mit EHRLICH zeigte (l. c.), werden die Antikörper aus der Milch mit dem ersten Anteil der durch konz. Ammoniumsulfat (27—30%) bewirkten Fällung niedergeschlagen, während das Filtrat nur noch unbedeutende Anteile derselben enthält. Die Milch wird um so geeigneter zur Konzentrierung der Antikörper, wenn man sie im klaren Zustande verwendet. Man erreicht dies nach EHRLICH dadurch, daß die Molke mit Chlf. energisch durchgeschüttelt wird. Eine gänzliche Ausfällung der Antikörper kommt durch 32% $(NH_4)_2SO_4$ zu stande; den Nd. l. man und fällt die Eiweißkörper aus der Lsg. mit basischem Bleiacetat in schwach alkalischer Lsg. Den Bleiniederschlag wäscht man mit schwach alkal. W. aus. Das erhaltene Filtrat, welches das Antitoxin enthält — durch Bleiacetat wird dieses nicht in alkal. Lsg. gefällt —, wird mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, und der nun entstehende Nd. in wenig W. gelöst. Aus dieser, vom $PbSO_4$ befreiten Fl. resultiert nach Sättigen mit dem Sulfat ein Nd., der, auf Thon gestrichen u. dann im Vakuum getrocknet wird. Da das Tetanus-Antitoxin durch Membranen diffundiert, konnten die Salze durch Dialyse nicht entfernt werden. Dies ließ sich aber durch Schlämmen mit Chlf., auf welchem die Antikörper schwimmen,

bewerkstelligen; die Salze sammeln sich am Boden an. Durch dieses Verf. werden die ersteren entfettet und zugleich sterilisiert.

Auf diese Weise wurden Präparate erzielt, deren Immunisierungswert zuerst über 12 Millionen (Milchwert 35 000), dann 25 Millionen (Milchwert 90 000) betrug. Es handelt sich aber auch hier um Substanzen, denen das Antitoxin nur anhaftet, doch ist das Ganze ll. in W. Um eine weitere Reinigung zu bewirken, wurde das fraktionierte Ausfällen der Antitoxine mit Neutralsalzen versucht, weil andere Reagenzien, wie Säuren, Erzeugung von Fällungen in der Lösung, Doppelsalze, A. u. dgl. m. im Stiche liefsen. Die durch Blei gereinigten, den Antikörper einschliefsenden Milchpräparate wurden successive mit Kochsalz, Natriumphosphat und Ammonsulfat gesättigt. Der mittleren, durch das Phosphat erzielten Fällung haftet der gröfste Teil der wirksamen Substanz an.

Diese gereinigten Substanzen entfalten dem Tetanusgift gegenüber Heilkraft; die nach Einverleibung des Giftes dem unabwendbaren Tode verfallenen Mäuse können noch sicher gerettet werden, wenn die tetanischen Symptome noch nicht zum Ausbruch gelangt sind. Selbst auch nach dem Auftreten tetanischer Symptome, 30 Stunden nach stattgehabter Intoxikation mit dem Gifte, läfst sich der Tetanus durch das gereinigte Antitoxin beheben, bezw. verzögern, aber selbst bedeutende Mengen desselben vermögen den Ausbruch tetanischer Symptome nicht zu behindern, wenn die Behandlung 5 Stunden nach der Vergiftung beginnt. (Z. Hyg. **15**. 439 bis 453. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Ernst Schultze, *Hämatoporphyrin im Harn nach Trional.* Nach dem Gebrauche von Sulfonal hat man Hämatoporphyrin im Harn auffinden können, und deshalb suchte man jenes durch Trional zu ersetzen. Vf. berichtet über einen Fall, bei dem auch nach Verabreichung von Trional das Hämatoporphyrin im Harn auftrat, und er macht daher darauf aufmerksam, bei der längeren Verabfolgung dieses Präparates sehr vorsichtig zu sein. Man soll immer auf den Urin achten und das Schlafmittel sofort aussetzen, wenn der Harn die charakteristische rote Färbung — LÖBISCH vergleicht sie mit der einer alkoholischen Lsg. von Drachenblutharz — annimmt. Nach SCHÄFER kann man das Auftreten von Hämatoporphyrin als das allererste Zeichen einer eingetretenen Vergiftung ansehen. (Dtsch. med. Wchschr. **20**. 152—53. 15/2. [22/1.*] Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. Bonn.) PROSKAUER.

E. Centanni, *Untersuchungen über das Infektionsfieber. Das Fiebergift der Bakterien.* Das Fiebergift der Bakterien, welches Vf. mit dem Namen *Pyrotoxina bacterica* bezeichnet, erhält man durch Extraktion der Bakterienkörper in der Wärme — zuerst 3-stünd. Auskochen bei 60°, dann ebenso lange bei 100° —, Trennung der Lsg. durch poröse Thonkerzen und Eindampfen des Filtrates zur Sirupdicke. (Der Nährboden, auf dem die Bakterien gezüchtet werden, darf keine Peptone enthalten.) Aus dem Rückstande fällt man durch absol. A. die Albuminoide und Fiebergifte; der Nd. wird in W. gelöst und der Dialyse unterworfen. Das innerhalb der ersten 24 Stunden gewonnene Dialysat enthält Salze und Farbstoffe und kann entfernt werden, während die darauf folgenden Dialysate gesammelt und eingedickt werden. Man fällt wieder mit A. u. wiederholt das Auflösen in W. u. Fällen mit A. mehrere Male. Zuletzt wird der Nd. über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Man erhält das Pyrotoxin als grauweifses, hygroskopisches Pulver, das, in Wasser leicht lösl. ist und sich auch in W. enthaltendem A. je nach dessen Gehalt an W. zu lösen vermag. A. vermindert die Wirksamkeit der Substanz nicht. Das Pyrotoxin gehört nicht zu den Albuminoidsubstanzen, wie der negative Ausfall mit den verschiedenen Eiweifs-, bezw. Peptonreagenzien beweist. Verdauungsenzyme ändern das Pyrotoxin nicht. Auch kann man es nicht zur Xanthingruppe rechnen, denn nach dem Fällen mit Bleiacetat bleibt eine wirkungslose Fl. übrig, ebenso wenig

gehört es zu den Ptomainen oder Enzymen; seine chemische Stellung bestimmt Vf. noch durch Versuche.

Als Bakterienfieber bezeichnet Vf. „jene Reihe von Störungen, welche im Organismus infolge der Wirkung eines Bakterienherdes oder allgemeiner Intoxikation durch ein in diesem Herde erzeugtes und in den Kreislauf gelangtes Produkt erscheinen". Mittels des obigen Pyrotoxins und im allgemeinen durch Bakterien und ihre Extrakte kann man an Kaninchen alle Haupterscheinungen hervorbringen, welche die klinische Beobachtung bei dem Bakterienfieber verzeichnet. Das Pyrotoxin ruft nicht nur die allgemeinen, sondern auch die wichtigsten örtlichen Erscheinungen eines Bakterienherdes hervor. Wenn es in Röhrchen unter die Haut gebracht wird, zeigt es sich mit energischer, chemotaktischer Kraft begabt; in Lsg. injiziert, bringt es keine Eiterung hervor, da es leicht aufgesaugt ein Attraktionszentrum für die Leukocyten bildet, wie es bei den Bakterien der Fall ist. Statt der Eiterung bemerkt man oft ein ausgebreitetes Ödem; die benachbarten Gefäfse sind hyperämisch, und starke Dosen bringen hämorrhagische Herde hervor, nicht nur örtlich, sondern auch in den Eingeweiden.

Von pathogenen Bakterien wurden auf die Ggw. des Fiebergiftes untersucht: Diplococcus Pneumoniae, Bacillus pyocyaneus, Erysipelkokken, Bac. aërogenes der Meningitis, die pyogenen Staphylokokken, der Tuberkel- und Milzbrandbacillus, die Cholera-, Metschnikoff-, Finkler'- und Deneke'schen Vibrionen, Bac. typhi, Bact. coli com., Tetanus-, Influenza- u. Diphtheritisbacillus. Daneben wurden auch nicht pathogene Bakterien untersucht. Alle pathogenen u. nicht pathogenen Mikroorganismen brachten, in Kulturen injiziert, beständig das Bild des Bakterienfiebers hervor, besonders Pyroxie und bei längerer Fortsetzung Marasmus. Aber auch den Extrakten und den daraus dargestellten Pyrotoxinen aller Bakterien wohnen diese Fähigkeiten inne. Folglich besitzt „die ganze Familie der Bakterien ein wesentlich gleiches Gift gemeinschaftlich, welches unzertrennlich an ihre Existenz gebunden ist, u. von welchem das typische Bild der allgemeinen Störungen bei den verschiedenen Bakterienkrankheiten abhängt". Die pyrotoxische Kraft der Bakterienarten steht nicht im Verhältnis zu ihrer Pathogenität, sie scheinen vielmehr bei gleichem Vol. das Fiebergift in nicht sehr verschiedener Menge zu enthalten. Auch lassen die Unterss. die Annahme zu, dafs mit der Sporenbildung das vorher vorhandene toxische Prinzip zerstört wird oder in die Sporen eingeschlossen von da aus seine Wirkung nicht zu entfalten vermag.

Die Bildung des Pyrotoxins geht in den Zellen vor sich, und letzteres geht um so leichter in die Kulturflüssigkeit über, je mehr die Zelle nach dem Absterben des Individuums zum Zerfall neigt. Das Fiebergift entsteht immer neben den spezifischen Bakteriengiften u. scheint von den Zellenbestandteilen weniger einen Teil des Linins, als vielmehr des Chromatins auszumachen. Bei manchen Bakterienarten, wie Diphtheritis, Tetanus, kommt das Fiebergift erst zur Geltung, wenn das spez. Bakteriengift entfernt ist. Es ist also nicht identisch mit den letzteren. (Dtsch. med. Wchschr. **20**. 148—50. 176—78. Lab. allg. Pathol. Bologna.) Proskauer.

Friedrich Vas, *Zur Kenntnis der chronischen Nikotin- und Alkoholvergiftung.* Der Tabaksrauch einer 500 ccm fassenden Pfeife wurde mit Hilfe eines Aspirators durch 4 Woulffe'sche Flaschen mit angesäuertem W. langsam hindurchgesogen. Der Inhalt der Flaschen wurde eingedampft u. die unl. teerartigen Ndd. mit saurem W. ausgezogen. Die teerartigen Ndd. sind an Fröschen völlig unwirksam. Aus der sauren Lsg. wird durch Alkalien in der Hauptsache *Nikotin* niedergeschlagen und das letztere sowohl durch sein Platinsalz, als auch durch sein saures, weinsaures Salz, als auch endlich durch seine physiologischen Rkk. identifiziert. — Der Gehalt des Blutes an Trockensubstanz wird sowohl durch Alkohol- als auch durch Nikotinver-

giftung nicht verändert, der Hämoglobingehalt nimmt bei beiden Vergiftungen stark ab. Während die Zahl der roten und der weifsen Blutkörperchen durch A. nicht verändert wird, fällt bei der Nikotinvergiftung die Zahl der roten Blutkörperchen und steigt die der weifsen. Das Gewicht der Versuchstiere nimmt bei beiden Intoxikationen schliefslich ab, durch A. wird es nur anfangs gesteigert. Die Blutalkaleszenz wird durch A. nicht beeinflufst, durch Nikotin nicht unbedeutend verringert. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 141—54. 16/2. Strafsburg. Pharmakol. Institut.) FROMM.

S. Tschirwinsky, *Beobachtungen über die Wirkungen einiger pharmakologischer Mittel auf die Lymphausscheidung.* Die Lymphe wird aus dem Ductus thoracicus aufgefangen und das in der Zeiteinheit ausfliefsende Quantum gemessen. *Morphin* ändert bei vollständiger Narkose ohne sichtbare Störung der Herzaktion und der Atmungstypus die Quantität der Lymphe nicht. *Curare* verändert auch die Quantität der Lymphe nicht, die von anderer Seite beobachtete Vermehrung geschieht infolge der künstlichen Atmung. Bei dem Gebrauch von *Chloralhydrat* vermehrt sich mit Eintritt der Narkose und dem Sinken des Blutdruckes das Lymphquantum. Die durch den Gebrauch von Chloralhydrat erweiterten Gefäfse verdrängen die Lymphe aus den perivaskulären Räumen in der Richtung zum Ductus thoracicus. *Natrium salicylicum* und *Dithiosalicylicum* beschleunigen die Atmungsbewegung u. vermehren infolge dessen die Lymphausscheidung. Die vermehrte Ausscheidung von Lymphe nach vorsichtigen Gaben von *Physostigminum salicyl.* wird durch dessen erregende Wirkung auf die glatten Muskelfasern der Lymphdrüsen und anderer Organe zurückgeführt. *Coffeïn* hat keinen Einfluſs auf das Quantum der Lymphe. Die Vermehrung der Lymphausscheidung durch *Pilocarpin* und die Verringerung derselben durch *Atropin* ist abhängig von der Einw. dieser Mittel auf die Drüsennerven. Ein Extrakt aus jungen Zweigen oder Blättern von *Helianthus annuus* vermehrt die Lymphausscheidung bedeutend. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 155—63. 16/2. Moskau. Pharmakol. Inst. Prof. BOGOSTOWSKY.) FROMM.

Lewin, *Über Acokantheraarten, die zu Pfeilgiften benutzt werden.* Die Pfeilgifte kann man einteilen: 1. in Herzgifte, 2. Krampfgifte, 3. Lähmungsgifte. Für die ersteren bildet die Digitalis, für die zweiten das Strychnin, für die letzten das Curare den Typus. Zu den allerstärksten Herzgiften gehören die aus Acokanthera gewonnenen. Letztere Apocyneengattung wird in Abyssinien, Ostafrika etc. seit den ältesten Zeiten zur Gewinnung von Pfeilgiften verwendet, und zwar vorzugsweise Apocyn. Schimperi, Ap. Ouabaïo und Ap. Deflusii, welche alle drei den Unterss. des Vfs. zufolge das Glykosid, *Ouabaïn*, enthalten. Dasselbe wird durch Extraktion des Holzes mit A. und Fällen mit Ä. als amorphe, gelbe, bitterschmeckende, in W. und Alkohol ll., linksdrehende Substanz gewonnen, welche in schwefelsaurer Lsg. stark fluoresziert. Die Elementaranalyse gab 58,32, resp. 59,35% C, 8,01 und 7,88% H. Mit HNO_3 spaltet sich aus dem Glykosid ein in A. l. Körper, das „*Carissol*", ab. Das von ARNAUD dargestellte Ouabaïn besitzt von dem vom Vf. erhaltenen Glykoside abweichende Zus. Endlich ist von FRASER und TILLE aus ostafrikanischem Pfeilgift ein krystall. Stoff isoliert worden, welcher mit keinem der beiden genannten Körper identisch ist.

Die Wirkung des Ouabaïns auf das Herz tritt schon nach Bruchteilen von Milligrammen ein. Selbst gröfsere Tiere gehen, sobald ein vergifteter Pfeil ihre Haut und die darunter befindliche Fettschicht durchdrungen hat, zu Grunde. Nach Vf. dürfte sich das Ouabaïn zur arzneilichen Verwendung eignen; das gröfste Augenmerk sei dabei auf die Dosierung zu richten. Wichtiger erscheint die Anwendung der Rohdroge, die namentlich bei Herzkrankheiten zu grofsen Hoffnungen Veranlassung giebt. (Apoth.-Ztg. **9**. 104—5. 7/2. [1/1.*] Pharm. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

H. Tornoë, *Das Ebullioskop und seine Anwendung zur Bestimmung des Alkohols im Biere.* Zur Bestimmung des Alkohols in einer Fl. beobachtet man bekanntlich den K. von reinem W. und dann den K. der fraglichen Fl. Aus der Differenz leitet man die Menge des vorhandenen A. ab. Die Differenz ist unabhängig von dem atmosphärischen Druck, schwankt aber merkbar nach der Form und den Gröfsenverhältnissen des Siedeapparates. Wenn man Ebullioskope von gleichen Dimensionen benutzt, kann man die hieraus entstehenden Fehler vernachlässigen. Bei dem Biere kann man die Fl. nicht einfach als Gemenge von W. u. A. ansehen, weil aufserdem Extraktstoffe vorhanden sind, deren Ggw. auf die Lage des K. einwirken kann. Nach RAOULT ist die Einw. eines in einem Körper gelösten anderen Körpers auf den K. des ersten umgekehrt proportional mit seinem Molekulargewicht. Wenn man nun auch das Molekulargewicht der Extraktstoffe des Bieres nicht genau kennt, so weifs man doch, dafs es sehr hoch ist, und man kann annehmen, dafs die Einw. des Extrakts auf den K. des Bieres zu vernachlässigen ist. Wenn die Annahme streng richtig ist, so müssen sich die Abweichungen bei der Bestimmung des Alkohols mit dem Ebullioskop u. mit der gewöhnlichen Methode (Dest. des A.) auf andere Weise erklären lassen.

Bestimmt man den Alkohol durch Dest., so bleibt das Extrakt im Kolben, und man setzt zu dem Destillationsprod. so viel Wasser, dafs das ursprünglich angewandte Gewicht der Fl. wieder hergestellt wird. Das Extrakt wird also nicht allein entfernt, sondern es wird durch ein ihm gleiches Gewicht Wasser ersetzt. Sei ein Bier zusammengesetzt aus v Grammen Wasser, A Grammen Alkohol und E Grammen Extrakt. Bezeichnet man ferner mit a den wahren Prozentgehalt des Bieres an Alkohol, mit p die entsprechende Zahl für die alkoh. Fl., die als Lösungsmittel des Extrakts dient, u. mit e den Extraktgehalt in Prozenten, so hat man:

$$a = 100\,\frac{A}{A+v+E};\quad p = 100\,\frac{A}{A+v};\quad e = 100\,\frac{E}{A+v+E},$$

woraus:

$$\frac{a}{p} = \frac{A+v}{A+v+E} = 1-\frac{E}{A+v+E} = 1-\frac{e}{100}$$

oder:

$$a = p-\frac{pe}{100}\ (1).$$

Um die Annahmen zu verifizieren, die dieser Rechnung zu Grunde liegen, hat Vf. 16 verschiedene Biere nach den gewöhnlichen Methoden analysiert. Vergleicht man die Alkoholgehalte, die man durch das Ebullioskop mittels der Formel (1) erhält, mit den wahren durch die Analyse gegebenen Werten, so findet man eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung bei den schwach gegorenen Bieren. Die Differenzen überschreiten niemals 0,06%. Bei extraktreichen Bieren mit wenig Alkohol sind die Differenzen gröfser und überschreiten merkbar die Beobachtungsfehler.

Um den wahren Gehalt (a) eines Bieres nach dem zu berechnen, den das Ebullioskop angiebt (p), mufs man die Extraktmenge kennen. Vf. leitet diese Menge aus dem spez. Gew. des Bieres ab auf Grund folgender Betrachtungen. Löst man dieselbe Extraktmenge einmal in einem bestimmten Gewicht eines Gemisches von Alkohol und Wasser von der Konz. p, das andere Mal in demselben Gewicht Wasser, so erfahren beide Fll. dieselbe Veränderung ihres spez. Gew. Durch die erste Operation erhält man Bier, durch die zweite eine Extraktlösung von derselben Konzentration wie das Bier.

Bezeichnet man mit Sb das spez. Gew. des Bieres, mit Sp das des Gemisches von Wasser und Alkohol, das als Lösungsmittel für das Bierextrakt dient, und mit S das spez. Gew. der wss. Extraktlsg., so kann man die oben ausgesprochene Gesetzmäfsigkeit durch die Gleichung:

$$Sb-Sp = S-1 \text{ oder } S = 1 + Sb-Sp \quad (2.)$$

ausdrücken. Man habe nun ein Bier zu analysieren, das aus A Gewichtsteilen Alkohol, V Gewichtsteilen Wasser und E Gewichtsteilen Extrakt besteht. Das Ebullioskop giebt direkt die Menge Alkohol, die in der Lsg. $V + A$ enthalten ist, und man kann mit Hilfe einer Dichtetabelle des spez. Gew. Sp dieser Lsg. finden. Andererseits kann das spez. Gew. Sb des Bieres direkt mit Hilfe eines Densimeters bestimmt werden. Man kann also mit der Formel (2.) S berechnen, d. h. das spez. Gew. der wss. Extraktlsg., die dieselbe Extraktmenge enthält wie das Bier. Hat man nun eine Tabelle, die das spez. Gew. der Lsg. mit der darin enthaltenen Extraktmenge verknüpft, so erhält man sofort die Extraktmenge E, die gesucht wird.

Vf. hat diese Berechnung auf 24 von KJELDAHL ausgeführte Bieranalysen angewandt und die Resultate mit den direkt erhaltenen verglichen, wobei sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung ergab. (Bull. Soc. Chim. Paris **11**. 116—20. 20/2.)

SACHSSE.

L. Rürup, *Volumetrische Schwefelsäurebestimmung in der rohen Salzsäure.* Beim Verzinken von Eisen- oder Stahlgegenständen darf die dabei verwendete Salzsäure nicht über 1,5% Schwefelsäure enthalten. Bei grofsen Werken, wo Dutzende von Schwefelsäurebestimmungen am Tage gemacht werden müssen, ist die gewichtsanalytische Bestimmung viel zu zeitraubend. Vf. hat mit Erfolg das Auskunftsmittel angewandt, das Volum des gefällten $BaSO_4$ in einem Röhrchen von aus beistehender Figur ersichtlicher Form und Gröfse zu messen. Es wird in der Weise bewerkstelligt, dafs man 10 ccm der rohen Salzsäure in einem kleinen Becherglase mit NH_3 annähernd neutralisiert, zum Sieden erhitzt und in das Röhrchen gieſst, nun 5 ccm gesättigte heifse $BaCl_2$-Lsg. zusetzt, mit einem Gummistopfen verschliefst und ungefähr zwei Minuten kräftig umschüttelt. Das $BaSO_4$ setzt sich schnell ab, und man kann schon nach fünf Minuten ablesen. Das Röhrchen ist von unten auf in der Weise graduiert, dafs die Teilstriche $^1/_{10}$% Schwefels. für 10 ccm rohe Salzs. entsprechen. Der Fehler der Methode beträgt höchstens 0,05%, doch darf sie nur genau unter den angegebenen Bedingungen und für Salzs. angewandt werden. (Chem.-Ztg. **18**. 225. 14/2.)

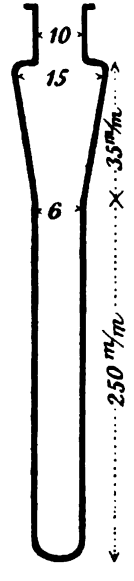


Fig. 53.

MUHLERT.

B. A. van Ketel, *Einige Bemerkungen über die Trinkwasseruntersuchung.* Vf. rückt, fufsend auf GRUBER's Abhandlung (Grundlagen der hygienischen Beurteilung des Wassers. DVG. 1893. Heft 3) einige für die Beurteilung des Trinkwassers beachtenswerte Punkte ins Licht. Er weist zunächst mit Nachdruck darauf hin, dafs neben der chemischen Untersuchung der entnommenen Wasserprobe, die lokale Inspektion der Ursprungsstelle u. seiner Umgebung vorzunehmen sei, da ein chemisch gut befundenes W. dann doch zu verwerfen sei, wenn es durch lokale Verhältnisse der Gefahr ausgesetzt sei, zeitweise verunreinigt zu werden. Bei filtriertem W. mufs

die chemische und bakteriologische Unters. die Kontrolle über die Wirksamkeit und das gleichmäfsige Funktionieren der Filter ausüben. Die bakteriologische Unters. hat nur Wert in geübten Händen, da sonst bei der häufig grofsen Ähnlichkeit verschiedener Bacillenformen schädliche und unschädliche Arten mit einander verwechselt werden können. Vf. glaubt, dafs, um einseitige und darum nicht für die Praxis mafsgebende Gutachten in dieser so wichtigen Frage unmöglich zu machen, es nötig sei, gewisse Vorschriften aufzustellen, nach denen Chemiker, Bakteriologen, Wassertechniker und Hygieniker in richtiger Weise zusammen wirken müssen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 45—64. 12/6. Januar. Amsterdam.) MUHLERT.

Giuseppe Appiani, *Ein neuer Schlämmapparat.* Der Apparat besteht, wie aus der Abbildung (Fig. 54) hervorgeht, aus einem Glascylinder, dessen innerer Durchmesser 5 cm, und dessen Höhe 40 cm beträgt. Durch den Boden des Cylinders geht ein Heber von 4—5 mm Durchmesser, der durch einen Glashahn oder auch durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann. Die innere Mündung des Hebers ist 3 cm von dem Boden des Cylinders entfernt, und sie befindet sich nahezu in der Längsaxe des Cylinders. Der Nullpunkt für die Teilung des Cylinders in Zentimetern ist die innere Mündung des Hebers. Die in dem Wasser des Cylinders aufgeschlämmten Teilchen fallen geradlinig und mit fast gleichmäfsiger Geschwindigkeit zu Boden, weil mit der Beschleunigung auch der Widerstand des W. wächst, und beide Einflüsse sich nahezu kompensieren. Für das Fallen der aufgeschlämmten Teilchen gilt alsdann die bekannte Gleichung für die gleichmäfsige Bewegung:

$$s = vt \text{ oder } t = \frac{s}{v},$$

worin v die Geschwindigkeit, s den durchfallenen Raum und t die Zeit bedeutet. Der Gebrauch des Apparates ist sehr einfach und wird von dem Vf. an mehreren Beispielen erläutert. Man bringt die zu schlämmende Erde mit W. in den Apparat. Stehe die Oberfläche des W. bei dem Teilstrich 20 (20 cm über der Mündung des Hebers), so sind offenbar nach 16 Minuten 40 Sekunden nur noch solche Teilchen oberhalb der Hebermündung, deren Fallgeschwindigkeit 0,2 mm in der Sekunde und darunter ist. Man öffnet dann den Heber und läfst abfliefsen. Man füllt dann den Cylinder wieder mit W. bis zum Teilstrich 20, kehrt den Apparat um, um alle Teilchen nach oben zu bringen, stellt ihn dann wieder in die normale Lage und wartet nunmehr 1 Min. 40 Sek. bis zum Öffnen des Hebers. Nach dieser Zeit sind nur noch solche Teilchen oberhalb der Heberöffnung, deren Fallgeschwindigkeit 2 mm und darunter in der Sekunde ist. Auf diese Weise gelingt es, den Boden in beliebige Korngröfsen zu zerlegen, und die Resultate, die Vf. erhielt, zeigten vollkommene Übereinstimmung mit den Resultaten, die der SCHÖNE'sche Schlämmapparat ergab. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 246—56. Mailand.) SACHSSE.

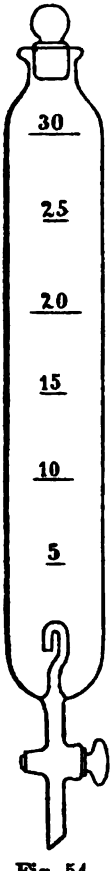


Fig. 54.

L. Barthe, *Volumetrische Bestimmung der Borsäure in den Boraten; Verwendung derselben für die Untersuchung borhaltiger Verbandstoffe.* Das Verf. beruht darauf, daſs Borsäure nicht die Farbe eines alkoh. Auszuges der Stockrose beeinfluſst, während derselbe grün wird durch Alkali und rosa durch eine Mineralsäure. Zersetzt man ein Borat mittels $^1/_{10}$-Normalsäure bei Ggw. der Rosentinktur und titriert mit Alkali den Säureüberschuſs zurück, so wird man in diesem weniger Alkali zur Neutralisation der Säure brauchen, als bei der Einstellung des $^1/_{10}$-Normal-Alkalis auf die Säure. Die Differenz entspricht der Menge der im Borate vorhandenen Base. Im Augenblicke, wo der Farbenumschlag aus dem Grünen ins Rosa eintritt, ist die Borsäure frei, die Schwefelsäure dagegen gesättigt. Dies läſst sich nachweisen durch folgenden Vers. Die schwachen Säuren, ausgenommen die Borsäure, machen Jod aus einer Lsg. von Kaliumjodat in Jodkalium frei. Wendet man bei Ggw. eines Borates einen Überschuſs von Schwefelsäure an und titriert das freie Jod mittels Natriumhyposulfit zurück, so gelangt man mit der ersten Titrierung zu übereinstimmenden Zahlen. Um das Alkali im Diborat zu bestimmen, verwendet man 10 ccm einer $^1/_{10}$-Normallsg. von Borax, 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure u. 40 ccm einer Jodatlsg., die aus 4 g KJO_3 und 30 g KJ im Liter W. besteht. Nach einstündigem Stehen titriert man das freigemachte Jod zurück.

Für die Bestimmung der Borsäure auf alkalimetrischem Wege giebt Vf. dem Phenolphtaleïn vor der Rosentinktur den Vorzug. Man titriert bei Ggw. von Glycerin (Thomson, **93**. II. 287), welches die Acidität der Borsäure dem Phenolphtaleïn, als Indikator, gegenüber erhöht. Zu 10 g Borax nimmt man 5 g Glycerin, 10,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und einige Tropfen Phenolphtaleïn. Nunmehr wird mit $^1/_{10}$-Normal-Alkali bis zur Rötung zurücktitriert. Vf. zeigt an Beispielen, wie man die Borate des Calciums bestimmt, und geht schlieſslich zu den mit Borsäure beschwerten Geweben über. Das beste Extraktionsmittel für die Borsäure in diesem Falle ist die 5%ige Glycerinlsg.; Alkohol verzögert den Farbenumschlag. Vf. fand 3—4,3% Borsäure in Verbandstoffen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 163—68. 15/2.)

Proskauer.

C. Gilbert, *Über die Gehaltsgarantie im Chilesalpeter.* Vf. hat den Nachweis geführt, daſs die vereinzelt vorkommenden Proben von Chilesalpeter mit auſsergewöhnlich hohem Kaligehalt, da wo Verfälschung mit Kalksalzen ausgeschlossen war, aus Fabrikaten stammten, welche in Europa aus den in den Salpeterschiffen als „Bilgewasser" sich ansammelnden Mutterlaugen gewonnen werden. Im übrigen ist ein hoher Gehalt an Kalisalpeter (15—16%) und die übliche Stickstoffgarantie (15,5%) recht wohl mit einander verträglich, wenn sich Feuchtigkeits- und Kochsalzgehalt in mäſsigen Grenzen halten, ganz abgesehen davon, daſs der Kalisalpeter für Düngezwecke eine wirksamere Stickstoffform darstellt, als der Natronsalpeter. Als empfindliches Reagens auf Kali zum einfachen Nachweis neben viel Natron wird die bekannte Rk. auf Kobalt in ihrer Umkehrung empfohlen. Das Reagens — eine Lsg. von Kobaltacetat und Natriumnitrit — ist, ebenso wie die Salpeterlsg. in konz. Form anzuwenden. (Z. angew. Ch. 1894. 122. 15/2.)

Meyer.

A. Kreichgauer, *Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleies.* Zur quantitativen Pb-Bestimmung in Bleiglanz hatte L. Medicus (**92**. II. 673) zwei Verfahren vorgeschlagen; nach der ersten Methode wird Pb elektrolytisch, nach der zweiten aus alkal. Lsg. mit Br als PbO_2 gefällt. Vf. studierte die erste Methode, und zwar besonders die Einw. der Konz. von HNO_3 auf die Fällung des PbO_2. Es ergab sich zunächst bei der Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$, daſs ein Gemisch von 1 Tl. HNO_3 vom D. 1,4 und 7 Tln. W. und zweimaliges Auswaschen mit je 20 ccm absol. A. die genauesten Resultate herbeiführt. Die Differenzen mit der Berechnung betragen bei Einwage von 0,2—1,6 g $Pb(NO_3)_2$, auf Pb bezogen, nur $^1/_{10}$%

oder weniger. Das nicht durch A. gewaschene PbO_2 ist nach $^1/_4$-stünd. Trocknen bei 110° wägefertig, das mit A. gewaschene PbO_2 bereits nach 5 Min. langem Trocknen bei 120° zur Wägung geeignet. Dafs unter anscheinend gleichen Bedingungen ungleiche Resultate erlangt werden, rührt davon her, dafs vom PbO_2 minimale Mengen HNO_3 zurückgehalten werden, die durch Auswaschen mit W. nicht zu entfernen sind. Dieser Fehler ist der Menge der Einwage umgekehrt proportional. Beim Wägen der Schale ist der erste gleiche Ausschlag zu notieren, da PbO_2 leicht W. anzieht (0,5 bis 1,5 mg), und zwar unabhängig von der Menge desselben. — Von gröfster Wichtigkeit ist bei gröfseren Einwagen die Stellung der Elektrode zur Schale. Man stellt die Elektrode ca. in halbe Schalenhöhe — besser höher als tiefer —, so dafs man nach beendeter Fällung mit dem Heber ohne Stromunterbrechung auswaschen kann. Stromquelle bei Einwagen von 1 g u. mehr 4 Meidinger; im Anfang genügen 0,2 ccm, später 0,4 ccm Knallgas pro Minute. Dauer: 14 Stunden. Verwendet wurde die Classen'sche Schale: 4,5 cm hoch, 10,1 cm lichtweit, 50 g schwer. Bei einem Abstand des Nd. vom Rand der Schale = 9 mm betrug die belegte Oberfläche 138,6 qcm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 315—18. 19/2. Würzburg. Technolog. Institut der Univ.)

Hefelmann.

J. Herzig und **H. Meyer**, *Über den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls.* Die Jodalkylderivate des Pyridins und Chinolins zers. sich beim Erhitzen glatt in Jodalkyle und Basen. Auch die Hydrojodide derjenigen Basen, welche ein Alkyl am Stickstoff besitzen, zers. sich im gleichen Sinne. Vff. werden auf diese Thatsachen eine Methode gründen, welche sich an die Methoxylbestimmungsmethoden von Zeisel anlehnt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 319—20. 19/2. [1/2.] Wien. I. Univ.-Lab.)

Fromm.

Richard Seeliger, *Eine neue Bestimmung der Jodzahl.* Vf. ging davon aus, einen Ersatz für das $HgCl_2$ der Hübl'schen Jodlsg. zu schaffen, u. operierte zunächst mit einer *alkoholischen Chlorjodlösung*, die er durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von 10 g J in 200 ccm A. darstellte. In dem Momente, wo eine Entfärbung der Lsg. eintrat, wurde die Zufuhr von Cl unterbrochen, darauf etwa vorhandenes freies Cl durch kurzes Erwärmen der JCl_3-Lsg. auf dem Wasserbade entfernt u. die Lsg. mit A. auf 250 ccm gebracht. Bei diesem Verf. entstehen als Nebenprodd. Aldehyd, HCl, C_2H_5Cl, Chloral etc., die unter Umständen störend wirken. Ausführung. 0,3 g Fett werden in absol. A., dem etwas Chlf. zugesetzt ist, gel., 10 ccm Chlorjodlsg. zugefügt, mit ca. 50 ccm A. verd. und 24 Stdn. stehen gelassen. Dann versetzt man mit 20 ccm 20%ig. KJ-Lsg., läfst eine Stunde stehen u. titriert das durch das nicht addierte Cl ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$ zurück. Vorher bestimmt man den Titer der Chlorjodlsg. durch Zusatz von KJ und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$. Bei Fettsäuren erhält man auf Zusatz von wenig Chlf. nach dem KJ-Zusatz beim Austitrieren eine klare rotbraune Lsg., bei festen Fetten ist alkoh. KJ-Lsg. zu verwenden oder festes KJ in dem Rk.-Gemisch zu lösen.

Bei diesem Verf. spielt das J die Rolle eines Cl-Überträgers, und es wird die Chloraddition, also die „Chlorzahl", bestimmt; da man jedoch das Cl indirekt mit KJ bestimmt, so erfährt man gleichzeitig die Jodzahl.

Um eine scharfe Endreaktion zu erhalten und Zersetzungsprodd. des A. zu umgehen, kann man 10 g J in 100 g Tetrachlorkohlenstoff l., und in diese Lsg. Cl einleiten. Nach Entfärbung der Lsg. erwärmt man etwas auf dem Wasserbad u. füllt mit Alkohol auf 250 ccm auf. Auch Äther liefse sich als Lösungsmittel des J verwenden. — Für Ölsäure fand Vf. die Jodzahl 89,8—90,3 (berechnet 90,07), für Ricinusöl 83,6—84,1 (Hübl'sche Jodzahl 84,4). (Pharm. Centr.-H. **35**. 89—91. Dresden.)

Hefelmann.

Arthur Bornträger, *Nochmals zur Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittelung der Dichte des Destillates.* Wie einige andere Autoren, so giebt auch SCHMIDT in seiner Abhandlung über die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettkellers an, man solle die Weine für die Alkoholbestimmung vor der Dest. neutralisieren. Dem gegenüber hält BORNTRÄGER seine Ansicht aufrecht, daſs die Neutralisation nur bei der Dest. stark gärender oder stark essigstichiger Weine erforderlich sei. Das beigebrachte Beweismaterial (Analysen, welche aus einer gröſseren Versuchsreihe ohne Wahl herausgegriffen sind) bestätigt diese Behauptung. Weitere Versuche zeigten, daſs ein Zusatz von 1 g Essigsäure (1,12%) (also ein übertrieben hoher Gehalt) einen Fehler von nur 0,3% bei der Alkoholbestimmung bewirkte, wenn nicht neutralisiert wurde. Weine mit 0,4—0,5% Essigsäure, also schon ziemlich stark essigstichige, können nach dem von BORNTRÄGER empfohlenen Verf. und mit dem von ihm benutzten Destillierapparat, dessen Dimensionen angegeben werden, ohne vorherige Neutralisation destilliert werden. Um das Schäumen oder Stoſsen beim Sieden zu vermeiden, kann man an Stelle des Tannins, welches BORGMANN empfiehlt, auch einige Körnchen Sand, Bimsstein etc. zugeben. (Z. angew. Ch. 1894. 108—11. 15/2. Portici. R. Scuola Sup. di Agric.) MEYER.

Ed. Donath u. Rob. Strasser, *Über die Bestimmung des Indigotins im Indigo.* (Forts. zu S. 400.) Um den Einfluſs der auſser dem Indigoblau im Indigo vorhandenen Stoffe auf die Reduktion der Chamäleonlsg. zu untersuchen, stellten die Vff. diese Stoffe im möglichst reinen Zustande her. Der *Indigoleim* wurde durch Erwärmung mit 3%iger H_2SO_4 extrahiert, und die Fl. nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat zur Trockne eingedampft; der Rückstand ist keine einheitliche Substanz, wurde aber für die weiteren Verss. als Indigoleim angesehen. Groſse Schwierigkeiten macht die Isolierung des *Indigobrauns*; dieselbe erfolgte durch Extraktion mit konz. Kalilauge, Ausfällung durch Essigsäure aus dem Filtrat, Lsg. des Nd. in NH_3, Filtration, erneute Fällung durch Essigsäure und so fort, bis das Indigoblau möglichst entfernt ist. Die alk. M., aus welcher das Indigobraun extrahiert worden war, wurde mit viel W. versetzt, die stark blaue Fl. wurde abgegossen, der Rückstand abermals mit W. aufgerührt, wieder zum Absitzen gebracht, mit Essigsäure angesäuert, filtriert, gewaschen, an der Luft getrocknet, mit 96%igem A. ausgekocht, der A. abdestilliert und der Rückstand mit Ä. geschüttelt: Die ätherische Lsg. wurde mit W. gewaschen, bis dieses farblos blieb, darauf eingedampft und der Rückstand für *Indigorot* angesehen. Von dem Indigoleim verbrauchte 1 g so viel wie 0,28 g Indigotin, von dem Indigorot 1 g so viel wie 1,1 g Indigoblau, das Indigobraun reduzierte keine merklichen Mengen Chamäleon.

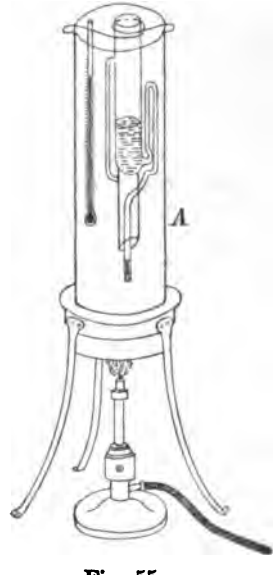


Fig. 55.

Es ist also zur Bestimmung des Indigotins durch Oxydation mit Permanganatlsg. notwendig, das Indigo vorher von Indigoleim u. Indigorot zu befreien. Zu diesem Zweck bringt man 1 g der Probe in einen unten mit einer Asbestschicht versehenen SOXHLET'schen Extraktionsapparat und extrahiert den Leim durch HCl-haltige Wasserdämpfe. Darauf setzt man den Extraktionsapparat auf einen Kolben, der ein Gemenge von 4 Teilen A. und 1 Teil Ä. enthält, extrahiert am Rückfluſskühler, bis die Fl. farblos abfliefst, trocknet bei 100—110°, verschliefst das Abfluſsrohr des Extraktionsapparates durch einen Asbestpfropfen, gieſst

so viel konz. H_2SO_4 in den Apparat, daſs dessen Inhalt gerade bedeckt ist, und hängt den Apparat, wie in Fig. 55 in einen als Luftbad dienenden, unten geschlossenen kupfernen Cylinder *A*, in welchem er $1^1/_2$—2 Stunden bei 80° verbleibt. Nach dem Erkalten entfernt man den Asbestpfropf, gieſst W. hinein, läſst die Indigoschwefelsäurelsg. in einen Literkolben flieſsen, kocht, wenn durch das W. nicht alles Indigo ausgewaschen werden kann, den Inhalt des Extraktionsapparates in einer Schale aus, giebt alle Fll. in den Literkolben, läſst erkalten, füllt auf und titriert 100 ccm nach Zusatz von 400 ccm W. mit Chamäleonlsg. bis zum Verschwinden der grünen Färbung. Das Chamäleon wird am besten auf reines Indigotin eingestellt. (Z. angew. Ch. 1894. 47—50. Brünn. Techn. Hochschule 15/1.) BODLÄNDER.

W. Stoeder, *Die Bestimmung der Alkaloïde in Cortex Granati nach der Niederländischen Pharmakopöe.* GEHE hatte die Bestimmungsmethode der Niederländischen Pharmakopöe angegriffen und behauptet, daſs Cortex Granati nicht 1%, sondern nur 0,3% HCl-Alkaloide im Mittel befasse. Vf. weist den ersten Vorwurf als unbegründet zurück und bemerkt in betreff des zweiten Punktes, daſs Wurzelrinde, welche allein die Niederländische Pharmakopöe im Auge hat, 1% HCl-Alkaloide enthält, während die allerdings häufig im Handel daneben vorkommende Baum- u. Astrinde beträchtlich weniger enthält. Übrigens ist die GEHE'sche Bestimmungsmethode (Ausziehen der Rinde mit Ä.-Chlf.-Ammoniak, Binden der von NH_3 durch Abdampfen befreiten Alkaloide an Schwefels. und Zurücktitrieren des Überschusses derselben) brauchbar u. zuverlässig. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 39—44. 16/2. [2/1.] Amsterdam.) MUHLERT

J. Stern und **P. Hirsch**, *Über die Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen und eine Modifikation der Zuckerbestimmung in Süſsweinen.* Gelegentlich der Zuckerbestimmung in Süſsweinen war in vereinzelten Fällen die Beobachtung gemacht worden, daſs der durch Sodalsg. gefällte Nd. von Bleicarbonat sich auf weiteren Zusatz von Soda wieder auflöste. Diese Wirkung ist, wie Verss. gezeigt haben, speziell auf die Anwesenheit der *Lävulose* zurückzuführen, welches bereits in kleinen Mengen Bleicarbonat in überschüssiger Sodalsg. aufzulösen vermag. Die fraglichen Weine enthielten sämtlich mehr Lävulose als Dextrose, während in denjenigen, welche ein normales Verhalten zeigten, die Dextrose bedeutend überwog. Zur vollständigen Ausfällung des Bleies dient in dem ersteren Falle Kohlensäure. (Z. angew. Ch. 1894. 116—17. 15/2. Berlin. Lab. von Dr. BEIN.) MEYER.

Meillère, *Analyse der Milch.* Um die von verschiedenen Analytikern gewonnenen Resultate unter einander vergleichen zu können, schlägt Vf. folgendes Untersuchungsschema für die Milch vor: 1. D. der Milch soll mittels der DALICAN'schen Milchwage bei 15° (W. 15° = 1) bestimmt werden, oder wo letztere fehlt, kann man auch ein Aräometer verwenden, dessen Skalenteile wenigstens 8 mm Abstand haben sollen, u. dessen Gewichtsverlust in W. genau bekannt ist. — 2. Die Bestimmung des Extraktgehaltes muſs schnell ausgeführt werden, um einer Zers. der Eiweiſskörper und des Zuckers vorzubeugen. Dies geschieht entweder durch Eindampfen von 5 ccm mit einigen Tropfen A. koagulierter Milch in flacher Platinschale auf dem Wasserbade, oder indem man 5 ccm Milch durch trockenes gefaltetes Flieſspapier aufsaugen läſst und bei 100° 3 Stunden lang trocknet. — 3. Für die Bestimmung des Zuckers wird die Fällung von 100 ccm Milch mit 10 ccm bas. Bleiacetat, Filtrieren nach einstündigem Stehen und die polarimetrische Prüfung des Filtrates empfohlen. Eine reine Milch giebt eine Ablenkung von 25 Saccharimetergraden im 220 mm Rohre. Auch kann man die Titrierung mit FEHLING'scher Lsg. (Ferrocyankalium als Indikator) verwenden, wozu man sich der mit Bleiacetat gewonnenen Molke bedienen kann. — 4. Das Fett empfiehlt Vf., nach dem Verf. von ADAM zu bestimmen (Zusatz von 24 ccm einer ammoniakalischen Äther-Alkoholmischung zu 10 ccm Milch; die Mischung besteht aus 833 ccm 90%igem Alkohol, 30 ccm von 3%igem NH_3 u. 1100 ccm Ä.).

Die auf der wss. Schicht schwimmende Fettlsg. wird vom Ä. und A. durch Eindampfen befreit u. schliefslich der Fettrückstand gewogen. — 5. Die stickstoffhaltigen organischen Stoffe bestimmt man durch Zers. von 10 ccm Milch mit 10 g Kaliumdisulfat und 10 ccm konz. Schwefelsäure; am Ende der Zers. fügt man noch 10 ccm Nordhäuservitriol und nach und nach 5 g MnO_2 hinzu. Man setzt dann 250 ccm W. hinzu und bestimmt das gebildete NH_3 durch Destillation nach vorhergehendem Übersättigen der sauren Fl. mit Natronlauge. — 6. Die Aschenbestimmung geschieht nach dem für die Reinaschedarstellung gültigen Verf.; man soll in der Asche den P_2O_5-Gehalt feststellen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 153—55. 15/2.) PROSKAUER.

F. Schaffer, *Die Anwendung der eudiometrischen Methode zur Untersuchung von Milch, Lab und Wasser zu Käsereizwecken.* Die ersten Verss. dieser Art stellte F. J. HERZ an, der in einem einfachen Apparat die Gasentwicklung der Milch in der Bruttemperatur der Milch beobachtete, um die Ursache abnormer Gärungen (Blähungserscheinungen) bei der Käsefabrikation zu ermitteln. Da die Blähungsursache auch aufserhalb der Milch liegen kann, nämlich in gasbildenden Fermenten und Bakterien des Labs und des Wassers, so dehnte Vf. seine Versuche auf diese Materialien aus. Die Lablsg. kann verunreinigt oder schlecht bereitet sein; beim Wechsel des Labfermentes in Käsereien treten in der That abnorme Gärungserscheinungen auf. Beim Wasser kommt weniger das zu Reinigungszwecken verwendete in Betracht, als vielmehr das, was man der Milch vor dem Gerinnenlassen mit Lab bei manchen Käsesorten regelmäfsig zuzusetzen pflegt, z. B. 40—80 l auf 1000 l Milch. Durch den Wasserzusatz soll eine normale Reifung und richtige Konsistenz der Käsemasse erzielt werden. Nach ADAMETZ enthalten Trink- u. Nutzwässer verschiedene Bakterien mit deutlichem Gärvermögen.

Zu seinen Versuchen benutzte Vf. einen „Gärgasapparat", der aus einem cylindrischen Gefäfse (*a*) und einem aufgeschliffenen Rohr (*b*), das nach doppelter Biegung in ein Eudiometer führt, welches seinerseits durch ein seitliches Rohr am Boden mit einer Füllkugel verbunden ist. Gefäfs *a* wird sterilisiert oder noch besser mit h. Na_2CO_3-Lsg. oder k. konz. H_2SO_4 gespült, zuerst mit k. W. und zuletzt mit gut gekochtem W. nachgespült. Dann füllt man bis zu einer Marke in (100 ccm) mit Milch, Brunnenwasser oder Lablsg. u. bringt *a* in das auf 38° erwärmte Wasserbad, „Gärprobe" der Käsereien. Das Eudiometer wird unterdes mit einer antiseptischen, gefärbten Fl. ($^1/_2$%ig. H_2SO_4 mit Säurefuchsin gefärbt) durch Einsaugen gefüllt, und dann schliefst man den Eudiometerhahn oben. Der untere Teil von *b* wird mit einem Bäuschchen reiner Watte leicht angefüllt, dreimal leicht durch ein Flämmchen gezogen und auf *a* mittels Glasschliffs eingesetzt. Man überläfst die Fl. 12 Stdn. lang in dem 38° warmen Wasserbad und liest darauf das entwickelte CO_2-Vol. im Eudiometer ab. Reine normale Milch entwickelte unter diesen Umständen gar kein Gas. — Schlechte Milch in 12 Stunden bis 30 ccm, in 24 Stunden bis 82 ccm CO_2; Lablsgg. 2,5—11 ccm CO_2 in 12 Stunden; 32—44 ccm in 24 Stunden; Wasser (25 ccm auf 75 ccm steriler Milch) 0—9,7 ccm Gas in 12 Stunden, 0—30 ccm Gas in 24 Stunden.

Die starke Gasentwicklung zeigenden WW. waren sehr reich an Bakterien und wiesen viel organische Substanzen auf. Bei den Lablsgg. scheinen die Gärungserreger hauptsächlich Hefen zu sein. Ob sich die Hefen bei der normalen Käsereifung beteiligen, ist noch nicht festgestellt.

Nach Verss. Vfs. scheint der Zusatz von W. zur Milch auf die Labgerinnung kaum einen Einfluſs zu haben. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32**. 17—20. 29—34. Bern.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Mitteilungen über die Wertbestimmung von Drogen.* Das Verf. Vfs. zur Emetinbestimmung (**93**. I. 235. 322) hat sich, wie bereits erwähnt, als allgemein

brauchbar zur Alkaloidbestimmung in Drogen erwiesen. Teils wird das früher Gesagte wiederholt, teils durch technische Erläuterungen ergänzt, die in erster Linie dazu dienen sollen, die Ausführung der Methode in den Apotheken zu erleichtern. Vf. fordert seine pharmazeutischen Fachgenossen auf, das einfache und exakte Verfahren an einer möglichst grofsen Zahl von narkotischen Drogen zu prüfen und ihm die Resultate behufs statistischer Verwertung einzusenden. Erst auf Grund eines umfangreichen statistischen Materials sollen präzise Forderungen über den Alkaloidgehalt dieser Drogen und der aus ihnen hergestellten Fluidextrakte und Tinkturen aufgestellt werden. (Wird fortgesetzt.) (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32**. 44—47. Zürich.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

R. Jones, *Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers.* (Schluſs von S. 529.) Was die Löslichkeit des Gipses im Kesselwasser betrifft, so bestätigten die Analysen des aus dem unter 7—8 Atmosphären Druck stehenden Dampfkessel stammenden W. den Satz, daſs dieselbe durch Kochsalz erhöht, durch Dampfdruck vermindert wird. HARZER's Ausführungen gegenüber weist Vf. nach, daſs die Quantitäten an freiem Alkali, welche durch das Reinigungsverfahren nach DEHNE in das Speisewasser gelangen können, durchaus nicht so geringfügig seien. Ob freies Alkali direkt dazu beitragen kann, die Kesselwände zu korrodieren, läſst sich an der Hand der bekannt gewordenen Erfahrungen nicht mit Sicherheit beurteilen, wenn es auch wahrscheinlich ist; daſs die Ansammlung von löslichen Salzen, welche durch die Reinigung mit Soda, resp. Ätznatron oder Ätzkalk bedingt wird, schädlich wirken kann, ist jedenfalls erwiesen. Vf. schlägt vor, den Kesselbesitzer mit einer genauen Anweisung nebst den entsprechenden Reagenzien und Apparaten zu versehen, um ihn selbst in den Stand zu setzen, einen etwa im Kessel sich anhäufenden Überschuſs von Alkali, resp. die Konzentration des Kesselwassers zu erkennen. Der Entwurf zu einer solchen Anleitung wird mitgeteilt. (Z. angew. Ch. 1894. 102—6. 15/2.) MEYER.

G. Lunge, *Zur Fabrikation von Alkalichromaten.* Im Anschluſs an HÄUSSERMANN's Mitteilungen über den gleichen Gegenstand (DINGL. Pol. J. **288**. 93) bespricht LUNGE den Betrieb einer der gröſsten amerikan. Chromatfabriken. Wie in England u. Deutschland, wird auch dort nur noch türkisches Chromeisenerz verarbeitet. Zum Pulvern desselben werden nicht Kugelmühlen verwandt, sondern der sog. „Pneumatic Pulverizer". Hier wird das Erz durch ziemlich stark überhitzten Dampf in einen Kasten geblasen, in den auf der entgegengesetzten Seite ein eben solcher mit Erz beladener Dampfstrahl eintritt, wodurch die Teilchen gründlich zerrieben werden. Das Erzmehl wird mit gelöschtem Kalk (aus Austernschalen) und Soda gemischt u. in einfachen Flammöfen, nach dem Prinzip der Fortschaufelungsöfen, oxydiert. Die Schmelze wird in offenen eisernen Kasten mit heiſsem W. ausgelaugt, etwas eingedampft u. mit Schwefelsäure so weit angesäuert, daſs noch keine freie Chromsäure vorhanden ist. Beim Eindampfen scheidet sich dann das Natriumsulfat aus, welches durch den Leblancprozeſs wieder in Carbonat verwandelt wird. Zur Darst. von Natriumpyrochromat wird die Lauge so weit eingedampft, daſs die Masse beim Erkalten fest wird; soll Kalisalz erzeugt werden, so wird mit konz. Chlorkaliumlsg. umgesetzt; beim Eindampfen scheidet sich das gebildete Chlornatrium ab. Die geklärte Lauge kühlt in Bleikästen mit eingehängten Bleistreifen zur Krystallisation ab und liefert sofort verkäufliches Produkt. Die Krystalle aus der ersten Mutterlauge werden umkrystallisiert; die zweite Mutterlauge kehrt immer wieder in den Prozeſs zurück. (Z. angew. Ch. 1894. 101—2. 15/2.) MEYER.

J. H. J. Dagger, *Die Fabrikation und der industrielle Wert von Aluminiumlegierungen.* (Vgl. **92**. I. 685.) Die einfachen Legierungen des Aluminiums mit Kupfer enthalten 1—11 oder 90—99% Aluminium; die Zwischenstufen sind für die technische Verwendung zu spröde. Die Darst. und die Eigenschaften der Aluminiumbronze werden beschrieben. Dieselbe dient hauptsächlich zur Darst. von Geschützen. Die Legierung mit 11% Aluminium ist äufserst hart, bei sinkendem Aluminiumgehalt nimmt die Zugfestigkeit und Drehfestigkeit, sowie der Druckwiderstand ab. Die Eigenschaften der wichtigsten ternären Legierungen des Aluminiums werden beschrieben und Zahlen für die Dehnbarkeit, Elastizitätsgrenze und Festigkeit im Vergleich mit verschiedenen Sorten Stahl, Kanonenmetall etc. werden mitgeteilt. Von Legierungen, die an Aluminium reich sind, ist diejenige mit 2—3% Titan durch eine grofse Festigkeit ausgezeichnet. Beim Gieſsen von Eisen und Stahl übt ein Zusatz von Aluminium einen vorteilhaften Einfluſs aus, indem es gebundenen Kohlenstoff in fein verteilten Graphitkohlenstoff umwandelt, die Oxyde des Eisens und Siliciums reduziert und die gasförmigen und festen Verbb. des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, die im geschmolzenen Metall enthalten sind, zersetzt. RICHARDS und HUNT haben eine Legierung aus 10—20% Aluminium und Ferromangan hergestellt, die weit ärmer an Kohlenstoff ist, als gewöhnliches Ferromangan, und deshalb vorteilhaft für die Darst. vieler Sorten Manganstahl angewandt werden kann. — In der Diskussion hob HUBTER hervor, daſs der starke Einfluſs, den geringe Aluminiummengen in Legierungen ausüben, verständlicher wird, wenn man das niedrige Atomgewicht des Aluminiums in Betracht zieht. Eine Legierung aus 3% Al, 33% Zn u. 64% Cu enthält auf 0,11 Atome Al etwa 1,6 Atome der anderen Metalle; in einer Linie folgt also auf je 3 Atome der anderen Metalle 1 Atom Al. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 4—10. Liverpool. Section. [6/12.* 93.].) BODLÄNDER.

Antonio Fonseca, *Die Zusammensetzung apulischer Weine.* Vf. teilt in zahlreichen Tabellen die Analysenresultate solcher Weine mit. (Staz. Sperim. agric. ital. **25**. 306—20.) SACHSSE.

P. Lindner, *Saccharomyces farinosus und Saccharomyces Bailii. Zwei neue Hefearten aus Danziger Jopenbier.* Das Jopenbier wird durch Selbstgärung einer 53—54-grädigen Würze bei 8—12° R. hergestellt; es wird schon seit mehr als 100 Jahren von Danzig nach Groſsbrittanien als Spruce oder black beer ausgeführt. Die zur Unters. erhaltene Hefeprobe enthielt, abgesehen von Pilzhyphen und Sporen des Penicillium, Hefen vom Aussehen der Torulahefen und Bakterien auch noch sehr dünne Hefezellen, die Vf. *Sacch. farinosus* nennt, u. groſszellige Formen, die Sacch. Bailii genannt werden.

Die erstere Form ist charakterisiert durch die schnelle Entstehung einer weiſsen, wie mit Mehl bestreuten Decke, in deren Zellen sich schon nach Verlauf einiger Tage eine überaus reiche Sporenbildung einstellt. Die letztere verliert sich bei andauernder Kultur mehr und mehr. Das Optimum der Entw. liegt bei 25° C. An photographischen Abbildungen demonstriert Vf. die Zellenformen beider Hefenarten. In Trauben- und Rohrzuckerhefewasser bleibt die Gärung aus; mit Kohlehydraten und Würze bereitete Gelatine wird verflüssigt.

Sacch. Bailii hat Vf. bereits früher (**91**. I. 45) erwähnt und ihre absonderlichen Zellbildungen hervorgehoben. Die Sporen sind wie die Zellen stark lichtbrechend, glänzend und fast körnerfrei. In Würze ausgesät, treten nur spurenweise Gärungserscheinungen ein; die Hefe entwickelt sich hauptsächlich am Boden. In Hefewasser-Dextrose- und Rohrzuckerlsgg. sind die Bodensätze kräftiger, weil hierin die Hefe eine lebhafte Gärung zu stande bringt, besonders in der ersteren Lsg. Im Impfstich von Würzegelatine zeigt die Hefe eine geringe Neigung zur Bildung seitlicher Strahlen. In Rohrzucker- und Dextrosegelatine wird ein normales Auswachsen der Stichkultur

durch die frühzeitige Entw. von CO_2 verhindert, die eine Zerklüftung der Gelatine bewirkt. Die ersten CO_2-Blasen entstehen häufig zumeist in gröfserer Entfernung von der Hefe, direkt an der Glaswandung selbst, so dafs es scheint, als ob die CO_2 in flüssiger Form dahin gewandert ist. Die Hefe verhilft wahrscheinlich dem Jopenbier zu seinem spezifischen Geschmack. Junge und auch ältere Kulturen des Sacch. Baclii zeigen, besonders auf festen Nährböden, reichen Glykogengehalt und infolge dessen auch einen erhöhten Grad von Lichtbrechung. Das Glykogen durchtränkt ganze Teile des Zellinhaltes und vornehmlich des wandständigen Plasmas; andere Stellen der Zellen sind völlig frei davon. In alten Kulturen u. Fll. nimmt der Gehalt an Glykogen ab; dasselbe wird offenbar zur Atmung verbraucht. Die davon freien Zellen erscheinen nunmehr wss., nicht mehr so glänzend. In Weinmost gezüchtet, ergab sich am Ende der Gärung aufser dem weinsauren, noch ein eigenartiger käsiger (Baldriansäure) Beigeschmack. Da Dextrose und Rohrzucker vergärt wird, aber nicht Maltose, ist Sacch. Baclii vielleicht auch analytisch zu verwerten, um so eher, als die Hefe durch Kultur in Dextroselösung als fester kräftiger Bodensatz leicht erhalten werden kann. (Wchschr. Brau. **11**. 153—56. Vereinslab. Berlin.) PROSKAUER.

G. Lunge, *Über die Entschwefelung von übelriechendem Erdöl nach der Methode von Hermann Frasch.* Diese interessante Darst. des Verfs. von H. FRASCH, welches zur Entschwefelung des Ohioerdöles (Limaöl) im gröfsten Mafsstabe angewandt wird, giebt ein anschauliches Bild von der gewaltigen Leistungsfähigkeit der amerikanischen Erdölindustrie. Der hohe Gehalt an Schwefelverbb., von den Arbeitern bezeichnend „skunk" (Stinktier) genannt, verleiht dem Rohöl einen höchst unangenehmen Geruch, welcher die direkte Verwendung desselben zu Brennzwecken unmöglich macht. Das Öl hat die Fähigkeit, Bleiglätte aufzulösen, wodurch der üble Geruch schwindet, nach der Dest. im Destillat aber wieder auftritt. Die üblichen Reinigungsmethoden durch Säuren und Alkalien erweisen sich dem „Skunk" gegenüber als wirkungslos, auch die frühere Methode der Behandlung mit bleisaurem Natron und Schwefelpulver erfüllte ihren Zweck nur unvollkommen. Nach dem Verfahren von FRASCH wird das Rohöl mit einem grofsen Überschufs von Metalloxyden innig vermischt der Dest. unterworfen. Hierzu dient ein Gemenge von 75 Teilen Kupferoxyd mit 10 Teilen Bleioxyd und 15 Teilen Eisenoxyd. Der sog. „Mischprozefs" wird in mit Rührwerk versehenen Blasen ausgeführt, welche etwa 200 t Erdöl fassen; dazu kommen 6800 kg der Oxyde. Die Beschickung mit erneuten Mengen Rohöl und Metalloxyden geschieht nach der ersten Dest. noch viermal, so dafs im ganzen bis zu 45 000 kg Oxydgemisch in die Blase hineinkommt. Bei dem „Dampfprozefs" kommt der Öldampf vermittels eines sinnreichen Apparates in innigste Berührung mit fortwährend erneutem Metalloxyd, wodurch fast aller Schwefel als Sulfid gefällt wird. Das nach der einen oder der anderen Methode erhaltene Destillat wird noch mit Schwefelsäure und Soda gereinigt. Der Fraschprozefs wird zur Zeit in drei Raffinerien (Lima, Chicago und Cleveland) zur Behandlung von 65 000 Fafs Öl oder fast 11 000 t täglich ausgeführt, was seine enorme Bedeutung am besten illustriert. Das Ohioöl giebt nach dieser Behandlung folgende Mengen von Produkten (in Prozenten): 3 Gasolin, 10 Stove-Naphta, 10 Gas-Napta, 33 Kerosen (Leuchtöl), 10 leichtes Paraffinöl (Heizöl), 31 Paraffinöl und Wachs (daraus $^1/_4$ Pfund festes Paraffin pro Gallone), 3 Verlust. Aus dem in der Blase zurückbleibenden Koks werden vorzügliche Kohlenelektroden gemacht. — Das rückständige Sulfidgemenge wird durch eine Filterpresse von dem flüssigen Teil getrennt und durch einen Röstprozefs wieder zu Gut gemacht (s. S. 309). Näheres s. im Original. (Z. angew. Ch. 1894. 69—74. 1/2.) MEYER.

H. Bunte, *Zur Carburationsfrage.* Eine Übersicht über den Stand der Carburationsfrage in Deutschland, Amerika u. England läfst erkennen, wie gewaltig der Wassergasprozefs an Bedeutung und Ausdehnung gewonnen hat, zugleich aber auch,

dafs derselbe während der Zeit seiner Entwickelung in bezug auf die ökonomischen Leistungen bei der Herstellung des nicht leuchtenden Gases sich nur wenig verbessert hat. Nach Glasgow werden nur 57% des Heizwertes der Kohle nutzbar gewonnen, während 43% verloren gehen. In dieser Beziehung ist es von besonderer Wichtigkeit, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen der Wasserdampf möglichst vollständig von glühenden Kohlen zersetzt wird, da bisher stets ein Teil des Dampfes, der in den Generator geleitet wird, den Schachtofen unzersetzt passiert. In dieser Richtung angestellte Verss. haben nun ergeben, dafs die Erzeugung möglichst hoher Temperatur im Generatorschacht für die ökonomieche Gestaltung des Prozesses von der gröfsten Wichtigkeit ist. Mit steigender Temperatur nähert sich die Zersetzung immer mehr der für die Wassergasbildung günstigsten Grenze, welche durch die Gleichung ausgedrückt wird: $C + H_2O = CO + H_2$; ebenso steigert sich die Menge des zersetzten Wasserdampfes mit wachsender Temperatur, so dafs, während bei 700° nur etwa 8% zersetzt werden, bei 1200° die Zersetzung bis auf einen sehr kleinen Teil eine vollständige ist. Im Hinblick hierauf verdient der Gedanke, heifse Gebläseluft beim Wassergasprozefs zu verwenden, ein ganz besonderes Interesse. Darf man so dem Wassergasprozefs auf Grund seiner Verbesserungsfähigkeit in ökonomischer Beziehung ein günstiges Prognostikon für die Zukunft stellen, so wird doch nach Bunte's Ansicht gerade in Deutschland, wo die natürlichen Bedingungen ganz andere sind, als in Amerika und England, das Wassergas für die Ergänzung von Leuchtgas durch Carburation vorläufig noch eine geringere Bedeutung haben.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdient in dieser Beziehung das Benzol, dem das Steinkohlengas hauptsächlich seine Leuchtkraft verdankt. Es ist gewissermafsen das natürliche Carburationsmittel für Deutschland, wo die Destillationskokerei, trotz des Massenbedarfes der Teerfarbenindustrie, den Markt mit dem aus den Koksofengasen ausgewaschenen Benzol überschwemmt und den Preis dieses Kohlenwasserstoffes von 100 Mark für 100 kg im Jahre 1884 auf 37—35 Mark herabgedrückt hat. Bei der direkten Darstellung eines leuchtkräftigen, d. h. stark benzolhaltigen Gases ist die Destillationstemperatur von hoher Bedeutung. Verss. haben gezeigt, dafs das Leuchtgas schon bei 1100—1200°, d. h. bei einer Temperatur, die wenig höher liegt, als die Temperatur in den Retorten, namentlich bei Gasfeuerung, zu einem blau brennenden Gemenge, im wesentlichen bestehend aus Wasserstoff und Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird. Hierin liegt auch die Erklärung dafür, dafs man nur relativ kleine Mengen Kohle auf einmal erhitzen darf, um die leuchtenden Bestandteile zu konservieren, wie dies in den Gasretorten auch geschieht. Ein anderer Weg zur Leuchtgasdarstellung wäre nun der, zunächst ein Rohgas zu erzeugen und dieses durch Carburation mit Benzol auf beliebige Leuchtkraft zu bringen. Für die Brauchbarkeit eines solchen carburierten Gases ist bekanntlich die Kältebeständigkeit desselben von besonderer Wichtigkeit. Die Versuche haben gezeigt, dafs ein bei 0° mit Benzol gesättigtes Gas zur Aufbesserung gewöhnlichen Gases aus Steinkohlen ohne Schwierigkeit verwendet werden kann, indem man einen Teil des Rohgases abzweigt, dasselbe durch Gefäfse leitet, in denen es Benzoldämpfe aufnimmt, um sich dann wieder mit dem Hauptgasstrom zu vereinigen und dessen Leuchtkraft zu erhöhen, ohne dafs dabei durch Winterkälte Kondensationen zu befürchten sind. Die Verss. wurden auch auf andere Kohlenwasserstoffe: Toluol, Pentan, Hexan und Amylen ausgedehnt. Näheres hierüber, sowie über die Rentabilitätsfrage ist im Original einzusehen. Ein anderer Vorteil, der aus der Carburation mit Benzol für den Gröfsbetrieb erwachsen würde, besteht darin, dafs man in der Lage wäre, zur Gaserzeugung grofse Destillationskammern anzuwenden, deren Bedienung sich weit einfacher und billiger gestaltet als die Beschickung und Leerung der Retorten.

Aus der sich an diesen Vortrag anschliefsenden Diskussion sei als interessant hervorgehoben, dafs Strache ein Reinigungsverfahren gefunden hat, um aus dem

Wassergase das Eisencarbonyl zu entfernen, welches die Auer'schen und Fahnehjelm'schen Glühkörper mit einem Beschlage von metallischem Eisen überzieht und ihre Leuchtkraft rasch vermindert. (J. f. Gasbel. **37**. 5. 81—87.) Meyer.

Heinrich Falke, *Das Färben von Papier in der Masse.* Allen anderen Farbstoffen wegen ihrer Echtheit und Billigkeit voran sind die Erdfarben: Ocker, Chromgelb, Chromrot, Berliner Blau, Ultramarin, Graphit und Kienrufs. Mennige und Zinnober werden wohl kaum noch angewandt, wegen ihres hohen D. sind sie schwer gleichmäfsig suspendiert zu erhalten, andererseits sind sie durch viel billigere Anilinfarbstoffe völlig verdrängt worden. Chromgelb, das lichtechteste Gelb, wird meist erst im Holländer erzeugt, durch Zusatz von roten Farbstoffen ist man im stande, alle Zwischennüanzen bis Rot zu erzielen. Natürlicher Ocker mufs fein gemahlen und geschlämmt werden, weshalb man ihn lieber durch Einw. von Kalkmilch auf Eisenvitriol oder besser auf Eisenchlorid oder salpetersaures Eisen in der Masse erzeugt. Berliner Blau wird ebenfalls gern in der Masse erzeugt und ist wegen seiner leichten Entstehungsweise und Lichtechtheit noch heute schwer durch Teerfarbstoffe zu verdrängen. Schweinfurter Grün, Braunschweiger Grün, Berggrün, Bergblau sind wegen ihrer Giftigkeit vollständig verdrängt und teils durch Teerfarbstoffe, teils durch Mischungen von Berliner Blau und Chromgelb ersetzt. Kienrufs und Graphit sind von besonderer Wichtigkeit für graue u. schwarze Töne, Graphit besonders für sog. Nadelpapier.

Aus dem Pflanzenreiche sind wegen ihrer Billigkeit und relativen Lichtechtheit noch Blauholz, Katechu und allenfalls Gelbholz in Anwendung. Safflor, Krapprot, Orlean und Indigo sind durch billigere Prodd. verdrängt worden. Blauholz wird entweder zum Dunklen vieler anderer Mineral- und Teerfarbstoffe benutzt, oder man fällt aus der Blauholzabkochung mit Zinnsalz einen Lack von schmutzig violetter Farbe und erhält durch Zusatz von Eisensalzen graue und schwarze Papiere. Blauholz und Katechu zusammen geben ein vortreffliches Schwarz. Die in W. l. Teerfarbstoffe müssen in einer in W. unl. Form auf die Papierfaser niedergeschlagen werden. Eine Verb. des Farbstoffes mit der Faser ist fast nur durch die sog. Beizen möglich. Ein für Teerfarbstoffe sehr geeignetes Befestigungsmittel ist die Harzleimung. Sie besteht darin, dafs die aus Kolophonium gewonnene Harzseife in der Papiermasse durch schwefelsaure Thonerde in eine Thonerdeharzseife umgewandelt wird, die klebrige, dem Kolophonium ähnliche Eigenschaften hat, die Papierfasern fest miteinander verkittet und das Papier politur-(satinier)fähig macht. Der Harzleim bindet sowohl basische als saure Farbstoffe. Eine möglichst vollständige Ausfällung der Farbstoffe ist nicht nur zur Vermeidung von Verlusten erwünscht, sondern auch weil die Abwässer gerade von Papierfabriken einer scharfen Kontrolle unterworfen sind. Die basischen Teerfarbstoffe wie Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün etc. werden durch Harzseife und Thonerde allein nahezu vollkommen fixiert.

Die substantiven Farbstoffe würden wegen ihres hohen Preises für die Papierfärberei schwerlich schon in Frage kommen, wenn nicht einige unter ihnen sich durch bessere Lichtechtheit auszeichneten, so dafs sie für Luxuspapiere gern verwendet werden. Hierher gehört in erster Linie Erika, als teilweiser Ersatz für Eosintöne, ferner Brillantgelb, Chrysamin, Oxyphenin, Kongobraun und Diaminschwarz. Die Lichtechtheit der meisten, selbst der besten künstlichen Farbstoffe steht weit hinter der der Erdfarben zurück, aber Papier ist ein viel zu vergängliches Erzeugnis, um diesen Übelstand ernst nehmen zu sollen. Es kommt in den meisten Fällen darauf an, einen möglichst brillanten Effekt zu erzielen ohne besonders grofse Haltbarkeit, denn das meiste Buntpapier hat seinen Lebenszweck binnen wenigen Stunden erfüllt. Hierfür sind die Teerfarbstoffe ganz am Platze. (Färberztg. 7/2.; Dtsch. Chem.-Ztg. **9**. 50—51. 13/2.) Sachsse.

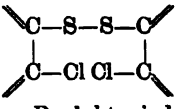
Carl Otto Weber, *Über die Vulkanisierung von Kautschuk.* (Vgl. **93**. II. 1118 und **94**. I. 252.) BOUCHARDAT hat gezeigt, daſs Isopren durch Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 300° oder durch Behandlung mit rauchender HCl in Kautschuk verwandelt werden kann. Isopren ist ein Destillationsprodukt des Kautschuks, kann aber auch, wie TILDEN gezeigt hat, durch Leiten von Terpentindämpfen durch rotglühende Porzellanröhren gewonnen werden. Eine künstliche Darst. von Kautschuk technisch durchzuführen, ist so lange noch nicht möglich, als keine billige Methode zur Gewinnung von Isopren bekannt ist, und solange die Nebenprodukte der Polymerisierung des Isoprens, Dipenten und Polyterpene nicht im Vergleich zur Menge des Kautschuks zurücktreten. Isopren hat die Formel C_5H_8 und enthält, wiewohl seine Struktur noch nicht genau festgestellt ist, jedenfalls 2 Doppelbindungen; das Molekulargewicht des durch Polymerisierung entstehenden Kautschuks ist nicht bekannt, jedenfalls aber viel gröſser als der Minimalformel $C_{10}H_{16}$ entspricht. Von Wichtigkeit ist es, daſs Kautschuk ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist. Hiervon ausgehend, läſst sich der bei der kalten Vulkanisierung des Kautschuks durch Schwefelchlorür erfolgende Vorgang am einfachsten deuten und experimentell verfolgen, während alle bisherigen Erklärungsversuche der Grundlage des Experimentes und einer rationellen Auffassung der chemischen Vorgänge entbehren.

Es sind Verbb. des Schwefelchlorürs mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen von GUTHRIE untersucht worden. Die Additionsprodd. von Schwefelchlorür mit Äthylen und mit Amylen haben die Formeln: $Cl.CH_2.CH_2.S.S.CH_2.CH_2.Cl$ und $(CH_3)_2ClC.C(CH_3)H.S.S.CH(CH_3).C.Cl(CH_3)_2$. In beiden Fällen verknüpft der Schwefel 2 Moleküle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die infolge der Addition in gesättigte Verbb. übergehen. Der allgemeine Charakter dieser öligen, schweren Fll. wird durch die Aufnahme des Schwefels bedingt, nicht durch den Übergang in gesättigte Verbb., da diese Körper leicht unter Abspaltung von HCl in ungesättigte Verbb. zurückverwandelt werden, und auch das Chlor leicht durch andere Atome ersetzt werden kann, ohne daſs der allgemeine Charakter der Körper geändert wird, während der Schwefel nur unter vollständiger Zerstörung des Moleküls entfernt werden kann. Ganz ähnlicher Natur sind wahrscheinlich die Surrogate des Kautschuks, die bei der Einw. von Schwefelchlorür auf die Glyceride ungesättigter Fettsäuren erhalten werden, und welche Chlor und Schwefel in demselben Verhältnis enthalten, wie das Schwefelchlorür. Um die Einw. des Schwefelchlorürs auf Kautschuk verfolgen zu können, wurden unter sorgfältigstem Ausschluſs von W. 50 g Paragummi, der durch fraktionierte Fällung seiner Lsg. in Chlf. mittels A. gereinigt worden war, in 1000 ccm Bzl. gelöst, und durch Filtration im Heiſswassertrichter wurde eine klare Lsg. desselben erhalten. Hierzu wurde eine Lsg. von 50 ccm Schwefelchlorür in 200 ccm reinem Bzl. gegeben und die Mischung 20 Minuten stehen gelassen. Die Fl. ging, ohne daſs sich ein Gas entwickelte, in eine gelatinöse Masse über, die durch Auspressen unter Bzl. von überschüssigem Chlorschwefel, durch CS_2 vom Bzl. und darauf durch absoluten A. von CS_2 befreit wurde. Es wurde eine gelblich weiſse, spröde Masse erhalten, die in allen Lösungsmitteln unl. ist und nur beim Erhitzen mit gewissen KW-stoffen auf 140° wahrscheinlich unter Zers. gelöst wird. Die Analyse dieser Substanz stimmte sehr genau mit der für die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ berechneten überein. Beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kalilauge wird HCl abgespalten, u. es entsteht ein Produkt der Zus. $C_{10}H_{14}S_2$, welches sich von dem chlorhaltigen Körper in keiner wesentlichen Eigenschaft unterscheidet. Es tritt hierdurch die Analogie der Einw. von S_2Cl_2 auf Kautschuk und auf ungesättigte KW-stoffe hervor. Da somit durch das Doppelatom Schwefel 2 Moleküle des ungesättigten KW-stoffes verknüpft werden, so muſs das Molekulargewicht des vulkanisierten Kautschuks mindestens der Formel $C_{20}H_{32}S_4Cl_4$ entsprechen. Eine direkte Bestimmung des Molekulargewichtes war wegen der Unl. der Substanz unmöglich. Eine indirekte Ermittelung des Molekulargewichtes ergiebt

sich aus der Angabe von HENRIQUES, daſs Paragummi mit 5% S übervulkan
solcher mit 0,5% nicht völlig vulkanisiert ist.

Um zu prüfen, ob der technische vulkanisierte Kautschuk mit höchstens
Schwefel eine homogene Verb. oder eine Lsg. des Sulfochlorids, $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, in
verändertem Kautschuk sei, wurde letzterer durch Behandlung von 25,5 g Parag
mit 3 g Schwefelchlorür, beide in trockenem Bzl. gelöst, in eine Substanz verw
die 5,11% Schwefel enthielt und vollständig in allen Lösungsmitteln unlöslich
während ein Gemisch des Sulfochlorids, $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, welches aus dem Bzl., in
es sich gebildet hatte, noch nicht abgeschieden war, mit einer Lsg. von Parag
in Bzl. beim Eingieſsen in A. einen Nd. gab, der 4,96% Schwefel enthielt,
welchem aber durch Bzl. der überschüssige Paragummi vollständig ausgezogen w
so daſs nur das Sulfochlorid, $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, übrig blieb. Das Prod. mit 5,11% Sch
welches aus 25,5 g Paragummi und 3 g Schwefelchlorür erhalten worden war,
demnach kein Gemisch, sondern homogen. Es wurde noch ein an Schwefel ärm
völlig einheitlicher, vulkanisierter Kautschuk aus 90,97 g Paragummi und 9
Schwefelchlorür dargestellt, dessen Gehalt an S 4,26% und an Cl 4,71% b
Dieser Körper hat demnach die Formel $(C_{50}H_{80})_2S_2Cl_2$. Daraus folgt, daſs die Fo
des Polyprens mindestens $C_{50}H_{80}$ sein muſs, und daſs das höchst geschw
Produkt die Formel $(C_{50}H_{80})_2.10S_2Cl_2$ besitzen muſs. Ein Molekül Schwefelch
vereinigt 2 Moleküle Polypren, $C_{50}H_{80}$, indem eine Doppelbindung in jedem Mol
gelöst wird, so daſs eine Atomverkettung wie in Formel I. eintritt. Hierdurch w

I.



der Körper $(C_{50}H_{80})_2S_2Cl_2$ entstehen. Es k
aber dieselben Polyprenmoleküle aufserdem
durch andere Schwefelchlorürmoleküle verkettet
den, indem weitere Äthylenbindungen in ei
Bindung übergeführt werden. In dem sch
reichsten Produkt sind zwei Polyprenmoleküle an zehn Stellen mit einander
Schwefelchlorürmoleküle verkettet, so daſs also die Konfiguration I. sich sch
wiederholt. Es ist wahrscheinlich, daſs zwischen diesen Grenzen noch acht
schiedene homogene Vulkanisationsprodd. bestehen, indem in der Formel $(C_{50}H$
nS_2Cl_2 n die Werte von 1—10 annimmt. Die Unters. dieser Produkte wird
scheinlich nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch wichtige Folgen haben,
die Eigenschaften der zehn Verbb. verschieden sein werden. Jedenfalls sind
bisherigen Methoden der Vulkanisierung fester, wenn auch noch so dünner Schi
von Kautschuk auf kaltem oder warmem Wege nicht geeignet, homogene Verb
liefern, weil wegen der starken Verwandtschaft des Schwefels, resp. Schwefelch
zum Kautschuk dasselbe von der obersten Schicht des Kautschuks aufgenom
wird, ohne daſs eine homogene Verb. des gesamten Kautschuks mit dem gesa
Schwefel oder Schwefelchlorür erfolgt.

Ob das Kautschuk bildende Polypren die Formel $C_{50}H_{80}$, welche auf chemisch
Wege als Minimalformel ermittelt wurde, oder eine höhere besitzt, läſst sich
Gefrier- und Siedepunktsveränderung der Lsgg. nicht ermitteln, weil diese
kolloidaler Natur sind. — Das Chlor im Schwefelchlorür ist ohne wesentlichen
fluſs auf die Vulkanisierung, weil es als HCl abgespalten werden kann, ohne
wesentlichen Eigenschaften des Produktes zu verändern, es dient nur dazu,
Schwefel im nascierenden Zustand zur Vereinigung mit dem Polypren zu bri
(J. Soc. Chem. Ind. **13**. 11—17. Manchester Section [5/1.*].) BODLÄNDER.

Patente.

W. Walker, Birmingham, und **F. B. Wilkins**, Handsworth, *Verbesserungen in galvanischen Elementen.* Man benutzt die Kohleelektrode als Gefäfs, welches den Elektrolyt und die andere Elektrode aufnimmt, und macht die Kohle so porös, dafs Luftsauerstoff durch ihre Wandung dringt und den elektrolytischen Wasserstoff depolarisiert. (EP. 23 007. 14/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1042. Dez. 1893.) BODL.

C. A. J. H. und **H. E. R. Schröder**, Balham, Surrey, *Verbesserte Methode der Wiedergewinnung von Zink aus den Abfallprodukten galvanischer Batterien.* Nach Neutralisierung der Säure mit Kalk, soll das Zink durch Natriumcarbonat als Carbonat gefällt und dann „wie gewöhnlich" zu Metall reduziert werden. Die Ausscheidung von Chromoxyd aus verbrauchten Dichromatlsgg. soll ebenfalls durch Soda erfolgen. (EP. 23 101 A. 15/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1042. Dez. 1893.) BODL.

H. Cosnett, B. C. Bonnison und **S. Hayes**, Macclesfield, und **P. Smallwood**, Witten, Northwich, *Gewinnung von Chlor aus den Abwässern der Sodafabrikation, aus Soole und ähnlichen Substanzen, und Apparate zur Bereitung von Chlorkalk daraus.* Die Vff. glauben, durch die Rk. der Chloride mit Permanganat und H_2SO_4 Chlor auf rationelle Weise gewinnen zu können, u. geben die hierfür nötigen Apparate an. (EP. 5849. 18/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1031. Dez. 1893.) BODL.

F. H. Gossage und **J. Williamson**, Widnes, *Verbesserung in der Darstellung von Natriumdicarbonat und von Soda.* Man stellt durch Erhitzung von Natriumsulfat mit Sodarückständen und Kohle Natriumsulfid her und leitet in eine Lsg. desselben von D. 1,15—1,20 CO_2. Zuerst scheiden sich Kieselsäure, Thonerde u. Eisenhydroxyd aus; sobald Natriumdicarbonat sich auszuscheiden anfängt, unterbricht man die Einleitung der CO_2, entfernt den Nd. durch Filtration und leitet in das Filtrat von neuem CO_2, wobei sich H_2S entwickelt und Natriumdicarbonat von krystalliner Struktur ausscheidet. Sobald nur noch 3—4% Natron in der Lsg. vorhanden sind, ist die Grenze der Rk. erreicht; man unterbricht die Einleitung und benutzt die vom Dicarbonat getrennte Fl. zur Auflsg. frischen Sulfids. Der Prozefs wird am besten bei 80—90° F. ausgeführt. Das Dicarbonat wird mit W. gewaschen und durch Calcinierung in Soda übergeführt. Aus dem H_2S wird Schwefel gewonnen. (EP. 22 523. 8/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1030. Dez. 1893.) BODL.

F. H. Gossage und **J. Williamson**, Widnes, *Verbesserungen in der Darstellung von Ätznatron aus Natriumsulfid oder Natriumsulfhydrat, die auch teilweise für die Darstellung von Natriumdicarbonat und Soda anwendbar sind.* Der Hauptunterschied gegen das frühere Patent (s. o.) besteht darin, dafs durch Einleiten von CO_2 in die sd. Lsg. des Sulfids direkt eine Lsg. des Carbonats gewonnen wird. Aus letzterer kann Ätznatron, Soda oder durch weiteres Einleiten von CO_2 in der Kälte Dicarbonat dargestellt werden. (EP. 23 616. 22/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1030—31. Dez. 1893.) BODL.

L. Mond, Northwich, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak, Chlor und Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid.* Nach älteren Patenten des Vfs. (vgl. **88**. 1192) wird Chlorammonium durch gewisse Oxyde oder Salze zersetzt, wobei fixe Chloride oder Oxychloride und NH_3 entstehen. Man behandelt die Salze dann mit einem h. inaktiven Gase und darauf mit Luft bei solcher Temperatur, dafs reines Chlor entweicht, und die ursprünglichen Oxyde oder Salze wieder gewonnen werden. Das so gewonnene NH_3 enthält meist Chlorammonium, von welchem es dadurch befreit werden soll, dafs es von dem Apparat, in dem es dargestellt worden ist, durch ein kurzes mit Wärmeschutzmasse bedecktes Rohr in einen Waschapparat geleitet wird, worin es mit einem Sprühregen von heifser Kalkmilch oder mit einer h. ungesättigten Chlorammoniumlsg. gewaschen wird. Ähnlich wird das h. inaktive Gas gewaschen, in welchem die Chloride vor der Entchlorung erhitzt worden waren, wobei man, um auch die darin enthaltene HCl zu gewinnen, entweder Kalkmilch oder ammoniakalische Chlorammoniumlsg. anwendet. Darauf wird das inaktive Gas mit k. W. behandelt und durch Baumwolle oder Glaswolle zur Entfernung des schwebenden Chlor-

ammoniumstaubes filtriert. Man kann infolge dieser Reinigung das inaktive wiederholt benutzen. Das bei dem Verf. gewonnene Chlorgas wird in Steintür die mit Kiesel- oder Feuerstein gefüllt sind, durch eine konz. Chlorcalciumlsg. waschen und hierdurch vom HCl befreit. Beim darauffolgenden Erhitzen der C calciumlsg. wird nahezu trocknes HCl-Gas gewonnen, welches zur Chlorbere dient, während die Chlorcalciumlsg. regeneriert wird. (EP. 19812. 3/11. 92.; J. Chem. Ind. **12**. 925—26. 30/11. 93.) Bou

F. M. Spence, **D. D. Spence** und **G. Sisson**, Manchester, *Verbesserung in Darstellung von Sulfat und anderen Salzen des Ammoniaks.* Zum Löschen Kalkes, der zur Entbindung des NH_3 dienen soll, benutzt man einen Teil der aus der das NH_3 in einem früheren Prozefs abdestilliert wurde, und vermindert durch die Menge des Abwassers und den NH_3-Verlust. (EP. 92. 3.1. 93.; J. Chem. Ind. **12**. 1031. Dez. 1893.) Bou

J. Morris, Glasgow, *Neuer oder verbesserter Prozefs zur Darstellung von stallen oder krystallinischen Massen.* Die Erfindung bezieht sich in erster Linie die Darst. von krystallisiertem Thonerdemagnesiaspinell, kann aber auch zur winnung von Krystallen von einfachen Oxyden benutzt werden und beruht auf Erhitzung eines innigen Gemisches der Oxyde mit Kohle in einem CO_2-Strome. Spinell zu gewinnen, mischt man eine Lsg. von Chloraluminium und Chlormagne mit grob gepulverter Holzkohle und Lampenrufs und trocknet, wobei HCl entwe Unzersetztes Chlormagnesium wird ausgewaschen und die M., um sie vollständig zersetzen, in einem Dampfstrom erhitzt. Das Eindampfen kann ein oder mehr Male wiederholt werden. Diese Masse wird zu Kugeln oder Ziegeln geformt und auf $1^1/_4$ Teile Kohle einen Teil Oxyde enthalten. Man durchbohrt die Kugeln, giebt sie mit einer Hülle aus Nickeldrahtnetz oder einem anderen Drahtnetz erhitzt sie zuerst mäfsig in einem Dampfstrome, darauf stärker in einem Str eines „neutralen" Gases und zuletzt in langen Retorten 50—500 Stunden auf Rotglut in einem vor dem Eintritt in die Retorten erhitzten Strome von CO_2. Verlauf des Prozesses wird an der Menge des CO in den austretenden Gasen erk und die Erhitzung wird beendet, wenn wenig CO entweicht. Färbende Stoffe Chrom, Eisen oder Kobalt, können in irgend einem Stadium des Prozesses zuge werden. Die Krystalle werden auf geeignetem Wege von den unveränderten Oxy u. der Kohle getrennt. (EP. 18496. 15/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 925. 30/11. Bou

R. Matthews, London, und **J. Road**, Essex, *Verbesserungen in der Darstel von Bleiweifs.* Man mahlt Bleiglätte unter W., bis es sich in Bleihydroxyd verwan hat, giebt zu je 20 Unzen des Hydroxyds eine Gallone W., das eine Unze Essig von 40° Bé. und eine Unze Glycerin enthält. Das Ganze wird von Zeit zu während 48 Stunden geschüttelt und dann mit CO_2 behandelt. Man kann, w man bunte Pigmente erhalten will, gelbes Blutlaugensalz und Ferrichlorid oder ähnliche Mischungen der Bleilsg. beimengen. (EP. 20891. 17/11. 92.; J. Soc. Chem. In **12**. 936. 30/11. 93.) Bou

J. B. Alzugaray, London, *Verbesserungen in der Reduktion von Antimonerz Legierungen und Salzen und Reinigung des dabei erhaltenen Metalles.* Man sch die antimonhaltigen Substanzen in einem Tiegel aus Thon, Graphit, emaillier Eisen oder anderem geeigneten Material, während ein Strom von Wasserstoff, Leuch gas, Ölgas oder einem anderen reduzierenden Gase durch die geschmolzene M. g Das reduzierte Antimon wird in eisernen Gefäfsen gesammelt und zum Zweck d Reinigung und der Abscheidung edler Metalle als Anode in einem elektrolytische Bade benutzt, während Blei oder ein anderer guter Leiter Kathode ist. Als Elektrolyt dient eine Lsg. die eines oder mehrere Chloride von Antimon oder andere Antimonsalze nebst einem Chlorid der Alkalien oder alkal. Erden oder eines Metalles oder ein Acetat oder Tartrat enthält und, wenn nötig, angesäuert ist. Das an der Kathode ausgeschiedene reine Antimon wird geschmolzen und in Mulden gegossen. Die Unreinheiten sammeln sich an der Anode. (EP. 15713. 1/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 931. 30/11. 93.) Bou

Schlufs der Redaktion: den 6. März 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 13. 28. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Gore, *Temperaturveränderungen durch Berührung von Flüssigkeiten mit gepulverter Kieselsäure etc.* Gefällte und geglühte Kieselsäure wurde in Wasser von gleicher Temperatur geschüttet, und ohne dafs die Fl. geführt wurde, wurde das Maximum der Temperatursteigerung, welches gewöhnlich nach 3 Minuten eintrat, ermittelt. Es wurden 100 Grains Kieselsäure in 50 ccm verschiedener Lagg. geschüttet, die, wo nichts anderes angegeben ist, 10% wasserfreie Substanz enthielten. Temperaturerhöhung trat in jedem Falle ein und betrug für Lagg. von:

	Grade C.		Grade C.		Grade C.		Grade C.
Na_2CO_3	0,04	K_2SO_4	0,22	Na_2HPO_4 (5%)	0,30	$CdCl_2$	0,41
$NiSO_4$	0,10	$CoSO_4$	0,23	$KHSO_4$	0,30	H_2SO_4	0,42
$NaHCO_3$	0,12	NH_4Br	0,24	$SrCl_2$ (20%)	0,30	H_3PO_4	0,44
$SrCl_2$	0,12	NaBr	0,24	*Wasser*	0,30	$KHCO_3$	0,44
$BaCl_2$	0,13	$(NH_4)_2SO_4$	0,24	NaCl	0,32	$H_4P_2O_7$	0,47
$MnSO_4$	0,14	$CuSO_4$	0,25	$FeCl_2$	0,33	HCl	0,48
Na_2SO_4	0,15	Citronensäure	0,25	HNO_3	0,34	KCN (1,25%)	0,60
$MgSO_4$	0,15	KJ	0,26	K_2CO_3	0,36	KCN (2,5%)	0,67
$KClO_3$ (5%)	0,15	KNO_3	0,26	KBr	0,37	KCN (5%)	0,70
$CaCl_2$	0,18	HBr	0,26	Essigsäure	0,37	NaCN	0,72
NH_4NO_3	0,18	LiCl	0,28	$FeSO_4$	0,38	$CdSO_4$	0,78
Weinsäure	0,18	$SrCl_2$ (5%)	0,28	KBr	0,38	KCN	0,82
HJO_3	0,19	$CoCl_2$	0,29	$MnCl_2$	0,39	NH_4O	1,40
$ZnCl_2$	0,20	KJO_3 (5%)	0,29	$ZnSO_4$	0,41		
CrO_3	0,21	NH_4Cl	0,30	$MgCl_2$	0,41		

Dafs die Wärmeentwicklung von der Gröfse der festen Teilchen, resp. von ihrer Oberfläche abhängt, geht daraus hervor, dafs ein Quarzsand, dessen Körner einen durchschnittlichen Durchmesser von $^1/_{16}$ Zoll besafsen, in gleicher Menge die Temperatur einer 10%ig. Cyankaliumlsg. nur um 0,03° erhöhten, in der die gefällte Kieselsäure eine Erhöhung von 0,82° hervorrief.

Thonerde, die durch Ammoniak aus Alaunsalz gefällt und auf Rotglut erhitzt war, bewirkte bei Zusatz von 200 Grains zu 50 ccm der 10%igen Lagg. folgende Temperaturerhöhungen:

$KHCO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$SrCl_2$	Na_2CO_3	KCN	*Wasser*	KCl	$ZnSO_4$
0,50	0,54	0,59	0,74	1,07	1,16	1,34	1,55

$MgCl_2$	NH_4O	KNO_3	NaBr	NH_4Cl	$CdSO_4$	$CdCl_2$	Na_2SO_4
1,64	1,64	1,66	1,70	1,76	1,86	1,88	2,06

Ammoniumsesquicarbonat	$MgSO_4$	K_2CO_3	$CuSO_4$	KBr	NaCl
2,25	2,34	2,40	2,40	2,45	2,58° C.

Wie der Vf. früher (S. 405) gezeigt hat, verliert eine 10%ig. Kochsalzlsg. in Berührung mit Thonerde nur 1,1% der gelösten Substanz; die Lsg. nimmt nach Berührung mit Thonerde keine alkal. Rk. an. Fernere Verss. wurden mit verschiedenen Ndd. in W. und NH_3 angestellt.

Die angegebenen Temperatursteigerungen entsprechen nicht der gesamten Wärmeentwicklung, weil ein Teil der Oberfläche des Pulvers nach 3 Min. noch nicht benetzt ist. Die Temperaturänderung entspringt der Vereinigung des W. mit dem Pulver, der Vereinigung der gelösten Substanz mit dem Pulver und der Lostrennung der Luftschicht von der Oberfläche. Ein Zusammenhang der Fähigkeit der Pulver, die gelöste Substanz oder das W. einer Lsg. zu entziehen, mit der Wärmewirkung läfst sich nicht erkennen. Da die von einer gegebenen Menge Cyankalium in Berührung mit Kieselsäure entwickelte Wärmemenge um so gröfser ist, je verdünnter die Lsg. ist, so folgt, dafs der Verlust an Bewegungsenergie der Moleküle des Cyankaliums und somit die Energie selbst in verdünnter Lsg. gröfser ist, als in konzentrierter. Dies stimmt auch mit den früheren Bestimmungen der elektromotorischen Kraft dieser Lsgg. überein. — Der Vf. macht auf die Fehlerquellen aufmerksam, welche die beschriebene Wärmeentwicklung bei der Bestimmung der spezifischen Wärme unl. Pulver mit sich führt. Auch tritt wahrscheinlich eine Kontraktion bei der Berührung unl. Körper mit W. ein, und das beeinflufst die Bestimmung von D. pulverförmiger Substanzen. (Philos. Mag. [5.] **37**. 306—16.) BODLÄNDER.

W. Ssaposchnikoff, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure.* Die *Ameisensäure* wird umkrystallisiert und mit Metaphosphorsäure getrocknet, und die Leitfähigkeit derselben nach KOHLRAUSCH mit dem Telephon bestimmt. Je höher der F., um so geringer die Leitfähigkeit; eine Ameisensäure mit dem F. +8,39° zeigt bei 18,8° die $E \times 10^8$ 0,4, also eine 16-mal kleinere Gröfse, als die von HARTWIG (**88**. 439) beobachtete. Vorliegende Säure war eben noch nicht absolut wasserfrei, da eine solche nach RAOUL bei 8,52° schm. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 626 bis 631. [2/12.* 93.] St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

F. Stohmann, *Calorimetrische Untersuchungen* 30. Abhandlung. *Über den Wärmewert der aliphatischen Säuren von* **F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein** und **P. Offenhauer**. Obwohl die von den Vffn. im Jahre 1885 durch Verbrennung der Silbersalze mit $KClO_3$ gefundenen Wärmewerte einbasischer, aliphatischer gesättigter Säuren mit den von LOUGUININE gefundenen Werten übereinstimmen, hegten Vff. aus mehreren Gründen Zweifel an deren Richtigkeit und nahmen die Unters. wieder auf.

Die Verbrennungen wurden mit einer Ausnahme in der BERTHELOT'schen Bombe in auf 25 Atm. komprimiertem Sauerstoff ausgeführt, jedoch kann man ebenso genaue Messungen mit dem von dem Mechaniker L. GOLAZ in Paris (Rue St. Jacques 282) für 450 Francs gelieferten MAHLER'schen Apparat erzielen. Letzterer unterscheidet sich von dem BERTHELOT'schen im wesentlichen dadurch, dafs er an seiner Innenfläche mit einem Emailüberzuge versehen ist, wodurch das Eisen ebensogut vor der Verbrennung und vor dem Angriffe der Säuren bewahrt bleibt, wie durch das dicke Platinfutter (über 1200 g Platin) des BERTHELOT'schen Apparates.

Vff. liefsen den MAHLER'schen Apparat (Innenraum 652 ccm) zweckmäfsig mit 342 ccm Fassungsraum herstellen. Zu genauen Resultaten ist zunächst die genaue Kenntnis des Wasserwertes des Apparates mit seinem Zubehör notwendig, dessen Bestimmung Vff. ausführlich beschreiben. Man verbrennt hierzu eine bekannte Menge eines Körpers von mit aller Sicherheit bekanntem Wärmewert im Apparate und mifst die dadurch hervorgerufene Temperaturzunahme. Ist W die im Apparate hierbei erzeugte Wärme und δ die bewirkte Temperaturzunahme des Apparates samt seiner

Wasserfüllung, so bezeichnet $\frac{W}{\delta}$ die Zahl der Calorien, welche dem Apparate samt der Wasserfüllung zugeführt werden muſs, um denselben um 1° zu erwärmen. Das ist aber sein Wasserwert (W_a). Der Wasserwert des leeren Apparates ist demnach: $\frac{W}{\delta} - Aq.$, worin $Aq.$ die bekannte Menge von Wasser ist, welche sich in dem Calorimetergefäſs findet.

Beispiel. 1,0143 g Hippursäure erzeugten eine Wärmemenge von 5749,3 cal., wozu 14,6 cal. als Verbrennungswärme des zur Entzündung verwendeten Eisendrahts und 19,6 cal. als Bildungswärme der entstandenen Salpetersäure kommen. Demnach ist $W = 5749{,}3 + 14{,}6 + 19{,}6 = 5783{,}5$ cal.

Die wirkliche Temperaturzunahme betrug 2,0441°, und ist der Wasserwert des Apparates W_a mit der Wasserfüllung:

$$W_a = \frac{W}{\delta} = \frac{5783{,}5}{2{,}0441} = 2829{,}4 \text{ g.}$$

Da die in das Calorimetergefäſs eingewogene Menge von Wasser = 2391,0 g betrug, so ist der Wasserwert des leeren Calorimeters 2829,4—2391,0 = 438,4 g.

Vff. fanden bei Anwendung von Hippursäure, Campher, Benzoësäure und Rohrzucker in einer Reihe von Unterss. übereinstimmende Resultate, und ergab sich aus allen Bestimmungen das Mittel = 436,8 g als Wasserwert des leeren Apparates.

Bei Berechnung des Wasserwertes des Apparates aus der spezifischen Wärme seiner Bestandteile ergiebt sich derselbe zu 442,1 cal., welche Zahl sich der gefundenen sehr nähert.

A. Einbasische Säuren. Die einzelnen Säuren lassen sich auf ihren Homologiewert nur prüfen, wenn sie in gleichem Aggregatzustande mit einander verglichen werden. Die Schmelzwärmen erwiesen sich von der Essigsäure bis zur Myristinsäure, auf die Gewichtseinheit bezogen, wesentlich gleich, und nehmen Vff. für die ganze Reihe von der Essigsäure anfangend als Mittel für die Schmelzwärme 45,34 cal. pro Gramm an. Die Ameisensäure nimmt eine Ausnahmestellung ein.

Stellt man die Wärmewerte der Säuren im festen Zustande zusammen und zieht die Differenzen je zwei aufeinanderfolgenden Glieder, so ergiebt sich eine bemerkenswerte Gleichartigkeit derselben (Ausnahme bei Ameisensäure).

Essigsäure, $C_2H_4O_2$,	Wärmewert 206,7 Cal.	} 157,3 Cal.	Differenz
Propionsäure, $C_3H_6O_2$,	„ 364,0 „		
Norm. Buttersäure, $C_4H_8O_2$,	„ 520,4 „	} 156,4 „	„
Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$,	„ 3025,8 „	} 156,3 × 2	„
Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$,	„ 3338,3 „		

Da sich in den normalen und sekundären Säuren keine Abweichungen der Differenzen zeigen, so ergiebt sich, daſs die isomeren einbasischen gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe in ihren Wärmewerten wesentlich gleich sind. Auch die Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$, und die Undecylsäure, $C_{11}H_{22}O_2$, sind thermisch als wahre Homologe der übrigen Säuren zu betrachten, da sie sich von ihren nächsten Homologen der Oktylsäure, resp. Caprinsäure um 157,3 Cal., resp. 157,6 Cal. unterscheiden. Säuren mit 13, 15, 17, 19, 21 Atm. Kohlenstoff konnten noch nicht genügend rein dargestellt werden.

Aus der Differenz des Wärmewertes der festen Essigsäure (206,7 Cal.) und der festen Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$ (3338,3 Cal.) = 3131,6 Cal. ergiebt sich die mittlere Differenz von 156,58 Cal. für jedes Glied der festen Säuren. Bei den flüssigen Säuren ergiebt sich in gleicher Weise als Differenz für Essigsäure u. Behensäure 3144,3 Cal. und daher als mittlere Differenz für jedes Glied 157,215 Cal.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen lassen sich die Wärmewerte berechnen; zeigen die für alle Säuren von C_2 bis C_{22} berechneten Werte mit den gefu staunenerregende Übereinstimmung. Die Werte sind von Vffn. in einer Tab sammengestellt.

Auch in bezug auf Refraktionsvermögen zeigen die homologen Säuren g Verhalten, und steigt dasselbe nach EYKMAN (93. II. 900) von der Propions zur Cerotinsäure für jeden Zuwachs von CH_2 um 7,587.

Die Differenz der Wärmewerte der Ameisensäure und der Essigsäure betr 147,7 Cal., jene der Oxalsäure und der Malonsäure 147,1 Cal.

Da der Wärmewert der organischen Verbb. ein Ausdruck für ihren Energi ist, so besitzen die Ameisensäure, resp. Oxalsäure, im Vergleich zur Essigsäure, Malonsäure einen bedeutenden Überschufs an Energie.

Diesem entspricht das elektrische Leitungsvermögen, die Geschwindigkeit bei der hydrolytischen Spaltung des Methylacetats und des Rohrzuckers, aus w sich ergiebt, dafs Ameisensäure rund das Vierfache an chemischer Energie als säure, und ferner Oxalsäure das Sechsfache an chemischer Energie als Malo besitzen. Der Überschufs an Gesamtenergie beider Säuren macht sich bei chem Prozessen als Kraftquelle geltend.

B. Zweibasische gesättigte Säuren: Aus einer von den Vffn. gege tabellarischen Übersicht der homologen Malonsäuren (Malonsäure, $C_3H_4O_4$, bis C malonsäure, $C_{19}H_{36}O_4$) ergiebt sich, dafs die isomeren Säuren nicht ganz gl Wärmewert besitzen. Nimmt man ein gleichmäfsiges Ansteigen des Wärmewert so berechnet sich aus der Differenz der Wärmewerte der Malonsäure (207,3 Cal.) der Cetylmalonsäure (2707,7 Cal.) = 2500,4 Cal. für den Zuwachs von je CH_2 15 Cal. Berechnet man mit Hilfe dieser Zahl die Wärmewerte und vergleicht die mit den gefundenen, so ergeben sich kleine Differenzen (0,1—4,5 Cal.), welche b den Säuren mit 6 At. C mit — Vorzeichen u. bei den höheren Säuren mit + zeichen auftreten. Z. B.:

Methylmalonsäure, $C_4H_6O_4$; gef. 362,5 Cal.; ber. 363,6 Cal. = — 1,1 Cal. D
Oktylmalonsäure, $C_{11}H_{20}O_4$; gef. 1458,5 Cal.; ber. 1457,5 Cal. = + 1,0 Cal. D

Bei den Anfangsgliedern bis zu den Propylmalonsäuren liegt der Wert für C zwischen 154 Cal. u. 156 Cal. (bei Methyläthylmalonsäure 156,23 Cal.), während selbe bei den höheren Gliedern durchschnittlich mit äufserst geringen Abweichu 156,43 Cal. beträgt. Der Mittelwert der Reihe der einbasischen Säuren (156,58 C wird nicht in einem einzigen Falle erreicht. Vergleicht man die Wärmewerte normalen zweibasischen Säuren:

Malonsäure, $C_3H_4O_4$	207,3 Cal.
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	356,8 Cal.
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$	515,0 Cal.
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$	668,9 Cal.
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$	828,9 Cal.
Korksäure, $C_8H_{14}O_4$	983,7 Cal.
Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$	1141,3 Cal.
Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$	1296,8 Cal.

so ergiebt sich, dafs die Malonsäure sich zur Bernsteinsäure, wie die Ameisen zur Essigsäure verhält. Sie enthält einen bedeutenden Überschufs an Energie u. eine sechsmal so starke Säure als die Bernsteinsäure.

Abgesehen von der Malonsäure ergiebt sich in dieser Reihe erst eine therm Homologie, wenn man die Säuren mit geraden und jene mit ungeraden C-Zah unter sich vergleicht, u. walten daher hier ganz andere Verhältnisse, als in der R der einbasischen Säuren ob.

Hinsichtlich der isomeren zweibasischen Säuren gilt als ausnahmslose Regel: Der Wärmewert von isomeren Malonsäurederivaten liegt höher als der von ihnen isomeren Bernsteinsäurederivaten, u. es liegt ferner der Wert der Bernsteinsäurederivate höher als derjenige isomerer normaler Säuren.

Ferner bewegen sich die Verschiedenheiten im elektrischen Leitvermögen immer im gleichen Sinne, wie der Wärmewert. So haben die alkylierten Malonsäuren neben dem höheren Wärmewert auch ein höheres Leitvermögen als die ihnen isomeren Bernsteinsäuren. Ferner ist der Wärmewert von isomeren alkylierten Malonsäuren ebensowenig unter sich gleich, wie der Wärmewert isomerer alkylierter Bernsteinsäuren, und verlaufen die Differenzen immer so, daſs dem höheren Wärmewerte immer ein höheres Leitvermögen entspricht. Die betreffenden Werte sind von Vffn. in einer Tabelle zusammengestellt:

Hinsichtlich des Leitvermögens verhält sich die p-Dimethylbernsteinsäure abweichend, von welcher nach WALDEN die höher schm. Paramodifikation eine kleinere Affinitätskonstante zeigt als die niedriger schm. Antisäure. Die Parasäure entspricht thermisch der allgemeinen Regel, und wäre eine erneute Unters. des Leitvermögens beider Säuren erwünscht, um festzustellen, ob wirklich hier eine Ausnahme vorliegt.

Es ergiebt sich aus allem der folgewichtige Schluſs:

Die Gesamtenergie der organischen Verbb., gemessen durch ihren Wärmewert, setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der gröſsere Teil ist von der Zahl und der Eigentümlichkeit der das Molekül zusammensetzenden Atome abhängig, bildet bei isomeren Verbb. eine unveränderliche Gröſse und erfährt in thermisch homologen Reihen einen konstanten Zuwachs. Der kleinere Teil, welcher bei Isomeren eine veränderliche Gröſse bildet, bedingt dagegen die ganzen Eigenschaften des Moleküls.

Derselbe äuſsert sich in der chemischen Energie, im Refraktionsvermögen, im spez. Gewichte, im Molekularvolum, im Schmelzpunkte, in dem mehr oder weniger labilen oder stabilen Zustande des ganzen Moleküls.

Hinsichtlich der Bildung der gesättigten Säuren aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe lassen sich die Unterss. der Vff. in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Der Rk. $-H + COOH$ entspricht keine unveränderliche Wärmetönung.

2. Bei der Bildung der festen einbasischen gesättigten Säuren aus den festen Grenzkohlenwasserstoffen findet ohne Ausnahme ein Energieverlust statt, der innerhalb der Grenzen von 2,4 Cal. bis 4,4 Cal. schwankt.

3. Bei dem Übergange der festen einbasischen gesättigten Säuren zu den Malonsäuren ist die Wärmetönung gleich Null.

4. Bei dem Übergang der Ameisensäure zur Oxalsäure, sowie bei dem Übergang der Essigsäure zur Malonsäure findet eine Zunahme im Energiegehalte von 0,6 Cal. bis 0,8 Cal. statt.

5. Bei dem Übergang der einbasischen festen Säuren zu den normalen zweibasischen Säuren findet, mit Ausnahme der Oxalsäure und Malonsäure, regelmäſsiger Energieverlust statt. Derselbe beträgt bei der Gruppe mit geraden Kohlenstoffatomzahlen 5,1 Cal. bis 8,3 Cal., bei der Gruppe mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen 3,3 Cal. bis 5,4 Cal.

6. In der Bernsteinsäurereihe erfolgt der Übergang von den einbasischen festen Säuren regelmäſsig mit Energieverlust im Betrage von 2,7 Cal. bis 7,2 Cal.

II. Sonstige Malonsäuren. 1. *Allylmalonsäure*, $C_6H_8O_4$ (F. 103°, prismatische Krystalle aus Aceton), Wärmewert: berechnet 636,9 Cal., gefunden 638,1 Cal., geht unter Aufnahme von H_2 und Energiezuwachs von 36,9 Cal. in Propylmalonsäure (Wärmewert 675,0 Cal.) über. — 2. *Benzylmalonsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (F. 117°, Krystalle aus h. Bzl.); Wärmewert: pro Gramm-Molekül 1085,6 Cal. für konst. Volum, 1085,9 für konst. Druck; Bildungswärme 199,1 Cal.

C. Dreibasische Säuren. *Tricarballylsäure*, $C_6H_8O_6$ (F. 165°, grofse, klare Prismen aus W.); Wärmewert: 516,9 Cal. für konst. Volum, 516,3 Cal. für konst. Druck; Bildungswärme 323,7 Cal.

Wärmetönung bei dem stufenweisen Übergang vom Propan bis zur Tricarballylsäure:

Propan C_3H_8	523,0 Cal.	—3,4 Cal.
Buttersäure $C_4H_8O_2$ . . .	520,4 Cal.	—5,4 Cal.
Glutarsäure $C_5H_8O_4$		—5,4 Cal.
Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$		+1,3 Cal.

Durch Ersatz eines H durch OH leitet sich von der Tricarballylsäure die Citronensäure $C_6H_8O_7$ mit dem Wärmewert 474,6 Cal. ab, so dafs die Rk. —H + OH hier einer Wärmetönung von —42,7 Cal. entspricht. (Ber. math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. der Wiss. 604—58. [16/10. 93.] und im Auszug: J. pr. Chem. [2.] **49**. 99—129. 3/2. Leipzig. Sep. v. Vf.) WACHTER.

Organische Chemie.

K. Krassuski, *Einwirkung von Brom auf Diallyl.* In einen gekühlten Ballon wird tropfenweise Br zu *Diallyl* in Lsg. von $CHCl_3$ oder Ä. (gleiches Vol.) geträufelt. Reichliche Abscheidung von Krystallen. Nach Ausführung der weiteren Manipulationen wird ein festes Bromid erhalten, dessen Zus. $C_6H_{10}Br_2$, sowie ein flüssiges, von dem nur die am höchsten sd. Fraktionen (182,5—192° u. 192—193° bei 19 mm), die übrigens beim Stehen krystallisierten, ein Tetrabromid bildeten. Der Br-Gehalt nahm mit dem K. ab, Tri- und Dibromiden entsprechend. Die erste Fraktion (100—149° bei 19 mm) gab beim Behandeln mit alkoh. Alkali *Acetylen*. — Bei der Dest. wurde bei 182° Abscheidung von HBr wahrgenommen. — Die Bildung der entsprechenden Bromide erklärt Vff. durch die Gleichungen:

$$C_6H_{10}Br_4 = C_6H_8Br_2 + 2HBr;$$
$$C_6H_{10} + 2Br_2 = C_6H_8Br_2 + 2HBr;$$
$$C_6H_{10} + Br_2 = C_6H_{10}Br_2;$$
$$C_6H_{10} + 2HBr = C_6H_{12}Br_2.$$

(J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 620—26. [2/12.* 93.] St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. Herzfelder, *Ein Beitrag zur Substitution in der aliphatischen Reihe.* Da der Prozentgehalt an Brom im bromierten Hexan, Heptan und Oktan annähernd gleich ist, so dafs die Unterscheidung dieser Verbb. durch die Analyse nicht möglich ist, führt Vf. *Hexabromhexan*, *Heptabromheptan* und *Oktobromoktan* durch Reduktion mit Na und A. in die KW-stoffe über und stellt fest, dafs aus denselben wieder die grundlegenden KW-stoffe entstehen. Demnach kommt den Bromiden auch die ihnen zugeschriebene Konstitution zu, und es ist erwiesen, dafs auch die höheren Glieder der aliphatischen Reihe sich gegen Brom der VICTOR MEYER'schen Regel entsprechend verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 489—90. 5/3. [12/2.] London. Lab. Univ.-College.) FROMM.

W. Markownikoff, *Die isomeren Oktonaphtensäuren.* Durch Reduktion der *Toluylsäuren* werden die entsprechenden *Oktonaphtensäuren* erhalten, u. zwar *o-Oktonaphtensäure*, $C_6H_{10}<\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CO_2H & 2\end{matrix}$ (*Hexahydro-o-toluylsäure* oder *1.2-Cyklohexenmethylcarbonsäure*); *m-Oktonaphtensäure*, $C_6H_{10}<\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CO_2H & 3\end{matrix}$ (*Hexahydro-m-toluylsäure* oder

1.3-Cyklohexenmethylcarbonsäure); *p-Oktonaphtensäure*, $C_6H_{10}<\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CO_2H & 4\end{matrix}$ (*Hexahydro-p-toluylsäure* oder *1.4-Cyklohexenmethylcarbonsäure)*; *α-Oktonaphtensäure*. Der Vers. der Reduktion der *Phenylessigsäure* oder Toluylsäure gab negative Resultate; vorstehend genannte Säure wurde aus den Naphtasäuren abgeschieden und a priori als *α*-Säure bezeichnet. — Unter den Auspizien des Vfs. werden diese Säuren u. deren Derivate von seinen Schülern weiter untersucht. Die Resultate lassen sich am kürzesten durch die beigegebene Tabelle wiedergeben:

	Aggregatzustand, F.	K.; D.	Na-Salz	Ca-Salz	Ba-Salz	Zn-Salz	Ag-Salz	Methyläther, Amid
o-Oktonaphtensäure	Krystall. 50 bis 52°.	241 bis 242°.	Krystall.	Blätterige Krystalle. $(C_8H_{13}O_2)_2$ Ca + $1^1/_2H_2O$.	Gummiartig, ll. in k. W., swl. in h. W.	Wl. in k. W., zwl. in h. W.	Vol.-Nd.	Ester sd. bei 194°(769 mm) D_0^0. 0,9929. D_{20}^{20}. 0,9769. Amid siedet bei 180—181°.
m-Oktonaphtensäure	Fl., beim Erkalten nicht erstarrend.	245°. D_0^0. 1,01823. D_{20}^{20}. 1,007 19	Amorph.	Feine Nadeln, in h. W. leichter l.	Schalige Krystalle, in h. W. leichter l., als in k. W.	Warzige Krystalle, zll. in k. W., swl. in h. W.	Pulverig. Bodensatz.	Ester sd. bei 196—197°. D_0^0. 0,972 97. D_{20}^{20}. 0,958 41. Amid schm. bei 155—156°.
p-Oktonaphtensäure	Krystallin. Umbildg. 111°.	246 bis 247°.	Feine Nadeln.	Lange Nadeln, in h. W. etwas leichter l.	Feine Nadeln, in h. u. k. W. l.	Blättchen, in k. W. zll., in h. W. etwas leichter l.	Käsiger Nd.	Ester sd. bei 192—194°. D_0^0. 0.9687. D_{20}^{20}. 0,9532. Amid schm. bei 220—221°.
α-Oktonaphtensäure	Fl., beim Erkalten nicht erstarrend.	237 bis 238°. D_0^0. 1,0020. D_{20}^{20}. 0,988 05	Weifses Pulver.	Nadelförmige Krystalle, in k. W. leichter l., als in h. W.	Zähe M., in k. W. leichter l., als in h. W. (ASCHAN).	Warzen, in k. W. wl., in h. Wasser weniger l.	Geballter Nd.	Ester sd. bei 189—190°. Amid schm. bei 128—129°.

Zum Schlufs repliziert Vf. die von ASCHAN auf Grund seiner Arbeit (**91**. II. 865) ausgesprochenen Ansichten betreffs vorbesprochener Säuren. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 631—54. [2/12. 93.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

W. Markownikoff, *Bemerkungen über die niedrigen Ester der natürlichen Naphtensäuren*. Bei einer kurzen Rekognoszierung des Methylesters der *Heptanaphtensäure* oder *Hexahydrobenzoësäure* geht hervor, dafs derselbe, wie die niedrigeren Naphtensäuren, schwierig homogen zu erhalten ist. Vf. schliefst auf die Ggw. von Fettsäuren. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 654—56. [2/12.* 93.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

G. Bertoni, *Darstellung des Salpetersäuremethylesters*. Eine gefahrlose Darst. dieser Substanz kann nach Vf. auf folgende Weise geschehen. 160 g fein gepulvertes,

trockenes Ammoniumnitrat werden in eine tubulierte Retorte gegeben, und eine Mischung von 100 g reinem Methylalkohol u. 100 g Schwefelsäure zulaufen gelassen. Man stellt die Retorte dann in 100° warmes W. (ohne Flamme). Es tritt alsbald Rk. ein, u. der Ester destilliert farblos über. Derselbe wird mit W. gewaschen und mit Calciumnitrat getrocknet. Es ist wesentlich, daſs die Erwärmung des Reaktionsgemisches rasch erfolgt, da sonst Nebenrkk. eintreten, u. die Salpeters. zu Oxydationen Anlaſs giebt. (Boll. chim. farmac. **33**. 33; Chem.-Ztg., Rep. **18**. 38. 4.) MUHLERT.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin und Trimethylendiamin.* Die Zerlegung des Nitrits geschieht wie bei der Arbeit mit Tetramethylendiamin (**93**. I. 515), und wird die Reaktion im allgemeinen auch hier durch die dort aufgeführten Gleichungen repräsentiert. Die Abspaltung eines C-Atoms unter Bildung von Tetramethylenglykol, wie PERKIN jun. angiebt, wurde nicht beobachtet. — Das *salpetrigsaure Pentamethylendiamin* wird in etwa 10%iger Lösung zerlegt. — Das wie früher, l. c., erhaltene Bromid fällt aus alkoholischer Lsg. in Gestalt farbloser, perlmutterglänzender Täfelchen (F. 86—87°) und hat die Formel $C_5H_8Br_4$, ist also *Tetrabrompiperylen*, wobei die Frage betreffs des abweichend zu niedrigen F. (nach HOFMANN u. a. 114,5) einstweilen offen bleibt. — Das wss. Destillat besitzt oben erwähnten Geruch. Die niedrigeren Fraktionen desselben liefern Glykoloxyd, $C_5H_{10}O$ (K. 82—87°), eine farblose bewegliche, flüchtige Flüssigkeit, vom Verfasser schon früher beschrieben. Die Fraktion 132—136° und 136—138° giebt den ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$; K. 133—130°, D_0^0. 0,8671, $D_0^{18,5}$ 0,8533. Die Bestimmung des zu diesem A. addierten Br giebt um die Formel $C_5H_{10}Br_2O$ schwankende Resultate. Der *Essigsäureester*, $C_5H_9O.COCH_3$, bildet eine farblose, bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch; K. 145—146°, D_0^0. 0,8326, D_0^{19}. 0,8137. Durch Oxydation sowie Bestimmung der Ätherifikationsgeschwindigkeit wird der A. als primärer erkannt, und zwar nimmt Vf. die normale Struktur an: $CH_3—CH—CH—CH_2—CH_2.OH$, resp. $CH_3—CH_2—CH{=}CH—CH_2.OH$. (Auch für den aus *Tetramethylendiamin* (s. o.) erhaltenen A. hält Vf. die von LIEBEN und ZEISEL für den Crotonylen-A. angenommene Formel $CH_3—CH{=}CH—CH_2.OH$, für möglich.) Der Destillationsrückstand bestand vorzugsweise aus *Glykolen;* der bei 228—238° übergehende Hauptanteil bildete *Pentamethylenglykol*, $CH_2.OH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2.OH$, dessen D_0^0. 1,724, $D_0^{16,5}$. 1,7017; das entsprechende Bromid, $C_5H_{10}Br_2$, sd. bei 208—214°. — Quantitativ wird noch die Ggw. von *Nitrosamin*, sowie unbedeutende Mengen von unzersetztem Amid und NH_3 nachgewiesen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 665—77. 10/10. [2/12.*] 93. Moskau. Petersb. Akad.) WIHTOL.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Trimethylendiamin.* Die einleitenden Manipulationen wie oben. Das Bromid, ein farbloses Öl, wurde in zur Unters. zu geringer Menge erhalten; es entspricht wahrscheinlich dem KW-stoff C_3H_4. Das wss. Destillat, von widerlichem Geruch, lieferte zwischen 85—105° *Allylalkohol.* Der Destillationsrückstand gab zwischen 200—210° Glykole, deren Bromid $C_3H_6Br_2$. Die Abspaltung eines C-Atomes (resp. Bildung von Ätlylenglykol) konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 677—79. 10/10. [2/12.*] 93. Petersb. Akad.) WIHTOL.

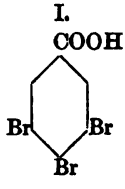
E. Salkowski, *Die Kohlehydrate der Hefe.* Vf. hat aus möglichst amylumfreier Preſshefe ein *Hefegummi* dargestellt. Dasselbe stellt ein weiſses, aschefreies, in W. ll. Pulver dar von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Lsg. dreht stark rechts. Vom Gummi arabicum läſst sich das Hefegummi bestimmt unterscheiden. Beim Erhitzen mit Säuren erhält man daraus einen reduzierenden gärungsfähigen, schwach rechtsdrehenden Zucker, dessen Unters. noch aussteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 497—502. 5/3. [19/2.*].) SACHSSE.

A. Béhal und **E. Choay**, *Äthylphenole.* Vff. haben durch Diazotierung der entsprechenden Amine in schwefelsaurer Lsg. die verschiedenen Äthylphenole dargestellt und diese mit den bis jetzt bekannten Substanzen dieses Namens verglichen. Hiernach ist das sog. *α*-Äthylphenol der Lehrbücher identisch mit dem p-Äthylphenol, das nichts mit dem gemein hat, das ERRERA u. AUER als p-Äthylphenol beschrieben haben, das wahre *p-Äthylphenol* ist fest, schm. bei 45—46°, sd. bei 215—216° und färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Das *o-Äthylphenol* hat einen etwas niedrigeren K., als man ihm gewöhnlich zuschreibt, es sd. bei 202—203°. Das *m-Äthylphenol* ist eine bei 214° sd. Fl., deren D. bei 0° 1,0403 ist. (C. r. **118**. 422—25. [19/2.*].) SACHSSE.

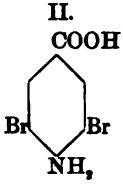
Victor Meyer, *Über ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren.* Der Methylester der *Mesitylencarbonsäure*, welcher leicht aus dem Silbersalz und Jodmethyl entsteht, läfst sich durch Einleiten von HCl in eine Lsg. der Säure in Methylalkohol nur in einer Ausbeute von 9% gewinnen. Benzoësäure, die Toluylsäuren, Mesitylensäure und auch die der Mesitylencarbonsäure isomere Durylsäure (erhalten durch Oxydation von Durol mit HNO_3) geben bei der gleichen Rk. 83 bis 95% Ester. Vf. überzeugte sich in Gemeinschaft mit H. GÜMBEL und J. J. SUDBOROUGH bei zwei isomeren Tribrombenzoësäuren, dafs die eine gegen 95,6% Ester, die andere von der Stellung 1, 3, 5 der Bromatome nur 1,4—1,8% Ester lieferten. Daraus folgt, dafs die Esterifizierbarkeit bei denjenigen substituierten Benzoësäuren eine geringe ist, welche die Substituenten in der Mesitylenstellung (1, 3, 5) enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 510—11. 5/3. [17/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

J. J. Sudborough, *Über die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoësäure.* Die symmetrische Tribrombenzoësäure wurde ausgehend vom Tribromanilin aus dem nach SANDMEYER's Methode gewonnenen Nitril dargestellt. Durch Auflösen in verd. Alkali und Ausfällen mit HCl gereinigt, erhält man sie in kleinen, weifsen Nadeln, F. 187°. 10 g Tribromanilin lieferten 3—4 g reine Säure.

I.



II.



Die unsymmetrische 1,3,4,5-Tribrombenzoësäure (I.) wurde aus der Dibromamidobenzoësäure (II.) gewonnen. Eine direkte Diazotierung führte hier nicht zum Ziele. Die Amidosäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Natriumnitrit versetzt, diese Lsg. in gekühlte konz. H_2SO_4 eingetropft und dann in bekannter Weise mit einer Lsg. von Kupferbromür umgesetzt. Aus verd. A. umkrystallisiert, schm. die Säure bei 235°. Aus 5 g der Amidosäure erhält man 3—4 g der reinen Tribromsäure. Der Methylester bildet Nadeln, F. 154°. Die näheren Vorschriften siehe im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 512—14. 5/3. [17/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

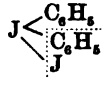
E. Maumené, *Mellithsäure.* Gelegentlich einer Diskussion, welche die Mitteilung von VERNEUIL (S. 467) über die Entstehung der Mellithsäure hervorgerufen hatte, bemerkt Vf., dafs die Mellithsäure sich sehr leicht bilde wegen der Gleichheit der Gewichte der beiden Konstituenten $C_4 = 24$, $O_3 = 24$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 115. 20/2. [26/1.*].) SACHSSE.

Christoph Hartmann und **Victor Meyer**, *Über die Jodoniumbasen.* Wie Vff. bereits am Schlusse ihrer vorigen Publikation, welche die neue Jodbase, $OH.J.C_6H_5.C_6H_4J$, behandelte (S. 550), erwähnten, ist es ihnen gelungen, auch das Jodid des einfachsten Gliedes der Reihe, $J.J(C_6H_5)_2$, darzustellen u. seine Struktur klarzulegen. Verreibt man frisch bereitetes Jodosobenzol, $C_6H_5.JO$, mit feuchtem Silberoxyd, so

entsteht im Filtrat mit Jodkalium keine Fällung, ist jedoch das Präparat einige Monate alt, oder setzt man es einige Tage dem Sonnenlichte aus, so bildet sich ein geringer krystallinischer Nd., dessen Menge sich bis zu 50% des angewandten Jodosobenzols steigert, wenn letzteres 15 Stunden lang auf 60° erhitzt wurde. Das Jodid krystallisiert gut aus sd. A. in langen, wenig gelbstichigen Nadeln, F. 175—176°, hat die Zus. $(C_6H_5J)_n$ und zerfällt bei der trockenen Dest. fast quantitativ in 2 Mol. Jodbenzol, $J.J(C_6H_5)_2 = 2C_6H_5J$, was für die Formel $C_{12}H_{10}J_2$ entscheidend ist. Der Bildungsprozefs der neuen Jodbase ist ein höchst merkwürdiger. Beim Erhitzen des Jodosobenzols bildet sich nämlich zum Teil Jodobenzol, $C_6H_5.JO_2$, u. das Gemisch beider Jodverbb. geht bei der Behandlung mit Silberoxyd durch eine Art Verseifungsprozefs unter Bildung von Jodsäure in das *Diphenyljodoniumhydroxyd* über:

$$C_6H_5.JO + C_6H_5.JO_2 + AgOH = AgJO_3 + (C_6H_5)_2J.OH.$$

Hierbei kann das Silberoxyd auch durch Kali- oder Natronlauge ersetzt werden, wenngleich die Ausbeute geringer wird, weil Jodoso- und Jodobenzol dadurch zum Teil in anderer Richtung zerlegt werden. Hieraus ergiebt sich für eine bequeme u. ausgiebige Darstellungsweise des Jodides folgendes: „Eine innige Mischung äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol wird mit feuchtem Silberoxyd 3—4 Stunden lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt und filtriert. Das Filtrat giebt nun mit Jodkalium einen reichlichen Nd. des neuen Jodides, dessen Menge 82% der angewandten Mischung, d. i. 93% der Theorie, beträgt". Auch bei der Darst. des Jodosobenzols findet sich die Base in geringer Menge im alkal. Filtrat. Das Jodid desselben steht zum Jodbenzol in demselben Verhältnis wie Trimethylsulfoniumjodid (Trimethylsulfinjodid) zum Schwefelmethyl, wie Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin. Die Spaltung der Ammoniumbase beim Erhitzen ist der Zerlegung der Jodoniumbase in 2 Mol. Jodbenzol vollkommen analog, abgesehen davon, dafs bei letzterer eine Wiedervereinigung der Dissociationsprodd. natürlich ausgeschlossen ist:



$$= J.C_6H_5 + J.C_6H_5,$$

$$= N(CH_3)_3 + CH_3J.$$

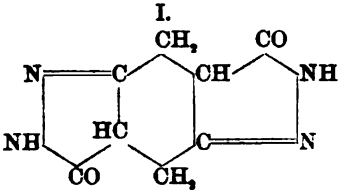
Die freie Base $OH.J(C_6H_5)_2$, durch Schütteln des Jodides mit feuchtem Silberoxyd gewonnen, konnte in wasserfreiem Zustande nicht erhalten werden; ihre wss. Lsg. reagiert stark alkal., ihre basischen Eigenschaften sind jedoch schwächer, als die der Ammoniumbasen; sie ist weit beständiger als die früher beschriebene jodreichere Verb. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}JCl$, krystallisiert aus W. in flachen, weifsen Nadeln, zers. sich bei 230° in Monochlor- und Monojodbenzol, ganz analog verhält sich das Bromhydrat, $C_{12}H_{10}JBr$. Das Pyrochromat, $(C_{10}H_{12}J)_2Cr_2O_7$, ein orangefarbener Nd., verpufft beim Erhitzen; Kohlensäure wird von der Lsg. der Base mit Begierde angezogen und bildet ein leicht l. Carbonat; Ferro- und Ferricyankalium geben gelbe, krystallisierte Ndd. Ganz merkwürdig ist die Ähnlichkeit, welche die Jodoniumbasen u. ihre Salze mit den Derivaten des Bleies, Silbers, namentlich aber des Thalliums zeigen. Die Halogenverbb. sind Ndd., welche in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen durchaus an die der genannten Metalle erinnern. Hydroxyd und Carbonat sind in Wasser löslich und alkalisch. Mit Schwefelammonium giebt das Diphenyljodoniumhydroxyd eine Fällung, welche ganz wie frisch gefälltes Schwefelantimon aussieht. Dieser Körper, welcher ein Polysulfid ist, zersetzt sich bald unter

Abscheidung eines Öles, welches aus Monojodbenzol und Phenylsulfiden besteht. Das Monosulfid, mittels neutralem Natriumsulfid gefällt, ist ein hellgelber Nd., welcher rasch von selbst quantitativ in Jodbenzol und Phenylsulfid zerfällt.

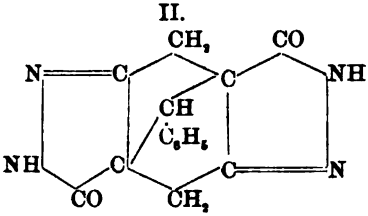
Aufser dieser überraschenden Ähnlichkeit der Jodoniumbase mit gewissen Metallen sind noch folgende Thatsachen, welche sich aus der Zusammenfassung der bei der Beurteilung des neuen Gebietes erhaltenen Resultate ergeben, besonders bemerkenswert: 1. Dafs das Jod sich als ein eminent basenbildendes Element erweist; 2. dafs eine Verb., welche nur aus Hydroxyl und den sonst negativ wirkenden Radikalen Jod und Phenyl besteht, die Eigenschaften einer alkal. Base besitzt; 3. dafs das Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der „Ammonium-" u. „Sulfonium"-Basen nicht teilnimmt, vorzugsweise befähigt erscheint, Jodoniumbasen zu erzeugen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 502—9. 5/3. [17/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
MEYER.

R. v. Rothenburg, *Succinylobernsteinsäureester u. Hydrazinhydrat.* Die in der Überschrift genannten Verbb. geben in alkoh. Lsg. *Hexahydrobenzo-(3,4)-dipyrazolon*, I., F. 256—257°, unzers. l. in Alkalien u. in verd. H_2SO_4, färbt sich mit salpetriger Säure rotgelb und mit Eisenchlorid kastanienbraun. Mit Benzaldehyd entsteht daraus

I.



II.



Hexahydrobenzo-(4)-benzal-(3,4)-dipyrazolon (II.), bei 280° noch unverändert. Zum Nachweis der Imidgruppen wird das Dipyrazolon in sein 1-Dimethylderivat, F. jenseits 250°, und sein 1-Diacetylderivat, F. über 250°, übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 471—73. 5/3. [14/2.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

C. Schraube und **C. Schmidt**, *Diazoverbindungen und Nitrosamine.* Den Vff. ist es gelungen, die bisher wohl vielfach vermutete und angenommene, aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Existenz einer tautomeren Nitrosaminform für Diazobenzol zu beweisen und auch das Phenylnitrosamin, $C_6H_5.NH.NO$, in der Form seiner beständigen Alkalisalze darzustellen. Wird eine Lösung von *p-Nitrodiazobenzolchlorid* in auf 50—60° erwärmte verd. Natronlauge schnell eingetragen, so scheiden sich goldgelbe Blättchen von *p-Nitrophenylnitrosaminnatrium* ab, welches, aus A. umkrystallisiert, die Zus. $NO_2.C_6H_4.NNa.NO + H_2O$ hat. In ähnlicher Weise werden die Salze der Erdalkalien dargestellt. In diesen Salzen ist der explosive Charakter der Diazoverbb. verloren gegangen; sie können auf 180° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Die Einw. von Jodmethyl auf das Natriumsalz führt — was für die Umlagerung in die Nitrosaminform beweisend ist — zum Nitrosamin des *p-Nitromethylanilins*, $NO_2.C_6H_4.N.CH_3.NO$. Wie die Diazoverb. des p-Nitranilins gehen auch die des o- und m-Nitranilins unter dem Einflusse von Alkalien leicht in Nitrosaminsalze über, welche aufserordentlich ll. sind. Bei der Neutralisation der wss. Lsg. eines Salzes mit Essigsäure scheidet sich das freie *p-Nitrophenylnitrosamin* als blafsgelber, krystallinischer Nd. ab. Derselbe zers. sich beim Erwärmen unter lebhafter Stickstoffentwickelung. Mit einer alkal. Lsg. von β-Naphtolnatrium erfolgt keine Farbstoffbildung.

Die Rückbildung des p-Nitrodiazobenzolchlorids aus dem Natriumsalz des Nitrosamins geht beim Zusatz von Salzsäure zu der Lsg. oder Suspension des letzteren

ziemlich langsam vor sich; auffallend beschleunigt wird dieselbe durch die Anwesenheit sehr kleiner Mengen salpetriger Säure. Als Nebenprodukt tritt stets in geringer Menge die Diazoamidoverb. des Paranitranilins auf.

Die Erwartung, dafs das *Diazobenzolkalium*, welches durch Eintragen einer 10%ig. Lsg. von 1 Teil Diazobenzolchlorid in die 4—5-fache Menge einer Kalilauge von 67% in festem Zustande dargestellt wurde, ohne dafs Stickstoffentwickelung eintrat, wie sie CURTIUS beobachtete, sich ebenfalls als das Salz eines Nitrosamins erweisen würde, hat sich nicht bestätigt, da der Körper im Gegensatz zu den Salzen des Nitrophenylnitrosamins vollkommen den Charakter einer Diazoverb. zeigt; er läfst sich jedoch durch schnelles Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 130° leicht in die tautomere Form umlagern, ohne dafs eine Gasentwickelung erfolgt. Das *Phenylnitrosaminkalium*, $C_6H_5.NK.NO$, scheidet sich beim Versetzen der alkoh. Lsg. mit Ä. in Form silberglänzender Blätter aus. Die Rk. verläuft quantitativ. Mit Jodmethyl bildet sich unter lebhafter glatter Rk. das *Nitrosamin* des *Monomethylanilins*, $C_6H_5.NCH_3.NO$. Die Rückbildung in Diazobenzolchlorid durch Eintragen in kalte, verd. Salzsäure geht leicht u. quantitativ vor sich geht, ohne dafs sich hier, wie bei der Nitroverb. zuerst das freie Nitrosamin abscheidet. Während somit für die Alkalisalze des Diazobenzols beide tautomeren Formen beständig sind, geht das p-Nitrodiazobenzol schon mit den verdünntesten Laugen bei —10° in die Nitrosaminform über, so dafs die Abscheidung des p-Nitrodiazobenzolkaliums nicht gelingt. Ein freies Phenylnitrosamin konnte nicht erhalten werden, weil die Lsg. der Salze beim Neutralisieren mit Säuren momentan die Diazoform zurückbildet; im Gegensatz hierzu ist die freie Nitroverb. ziemlich beständig und verwandelt sich nur langsam in die Diazoverb. zurück. Hiermit steht im Zusammenhang das entgegengesetzte Verhalten, welches die Nitrosaminsalze des Anilins und Paranitranilins bei der Farbstoffbildung mit alkal. Lagg. von Phenolen zeigen. — Die Annahme v. PECHMANN's und BAMBERGER's, dafs das Diazobenzol bei der Einw. auf Ketone in kalter, essigsaurer oder alkal. Lsg. sich zunächst in Phenylnitrosamin umlagere, steht mit der Bildung und den Eigenschaften dieses Körpers im Widerspruch. In der That ist Phenylnitrosaminnatrium in alkal. Lsg. auf Aceton, Acetessigsäure und Acetondicarbonsäure ohne Einw. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 514—23. 5/3. [17/2.] Ludwigshafen a. Rh. Lab. d. Bad. Anilin- u. Sodafabr.) MEYER.

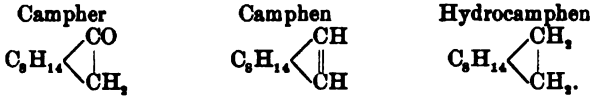
C. Schall, *Über Brasilin (Tetramethyläther, Alkylierung und Reduktion desselben)*. Der Tetramethyläther des Brasilins, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$, bildet sich durch Erhitzen einer Benzollsg. des Trimethyläthers mit metall. Natrium im Rohr auf 120°, Entfernen des nicht angegriffenen Natriums u. nochmaliges Erhitzen nach Jodmethylzusatz. Weifse Blättchen aus verd. A., F. 138—139,5°, gehen durch Schmelzung und rasches Abkühlen in eine bei 66—69° schm. amorphe Modifikation über, welche sich gegen 78° in die krystallinische umwandelt. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure tritt Rotfärbung auf, die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. nicht gefällt. Läfst man bei der Darst. Jodäthyl statt Jodmethyl einwirken, so bildet sich *Monomethyltriäthylbrasilin*, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)(OC_2H_5)_3$, weifse Nadeln aus A., F. 149°. *Trimethylbrasilin*, $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$, das Hauptprodukt der für den Tetramethyläther vom Vf. u. DRALLE angegebenen Darstellungsmethoden, bei welchen A. zur Verwendung gelangt, hat denselben Schmelzpunkt wie der Tetramethyläther, geht in ein bei 172—173° schm. Monoacetylderivat über. Das *Dimethylbrasilin*, $C_{16}H_{12}O_5(CH_3)_2$, welches sich nicht umkrystallisieren läfst, wurde in Form seines bei 90—91° schm. Acetylderivates erhalten. *Monomethylbrasilin*, $C_{16}H_{12}O_5(CH_3)$, bildet sich bei der Reduktion mit Zinkstaub des durch Einw. von HCl auf den Brasilintrimethyläther (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1560) entstehenden Brasileïnderivates. Das *Tribrombrasilin* (l. c.) giebt wie das Brasilin einen Trimethyläther, F. 109—112°, und dieser eine Monoacetylverb., F. 179—180°. Eine aus dem früher erhaltenen Oxydationsprodukt des Brasilins (Ber.

Dtsch. chem. Ges. **25**. 19) erhaltene Dibenzoylverb. schm. bei 205—206°. Das schon früher beobachtete Öl, welches bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) und Phosphor auf Brasilin entsteht, wurde in drei Fraktionen zerlegt, aus denen die Formeln C_9H_{16}, $C_{10}H_{18}$ und $C_{11}H_{20}$ abgeleitet werden konnten. Für das dem Tetramethyläther entsprechende Brasilin sind nach den bisherigen Untersuchungen folgende Formeln zulässig:

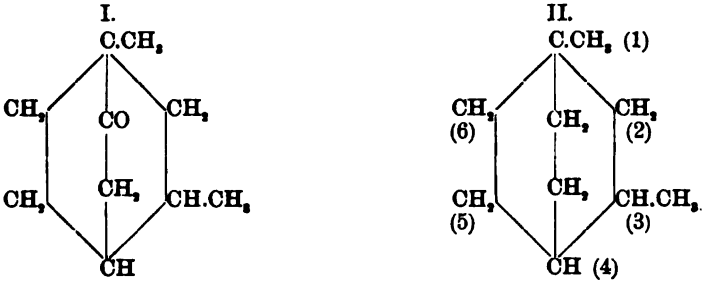
Über die Funktion des einen Hydroxyls, welches sich von den drei anderen verschieden verhält, müssen weitere Verss. Aufklärung schaffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 534—30. 5/3. [17/2.] Zürich. Univ.-Lab. Abtl. Prof. V. Merz.) Meyer.

L. Bouveault, *Stereoisomerie in der Campherreihe.* Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in Terpentinöl bis zur Sättigung, so erhält man Terpenhydrochlorid, sogen. künstlichen Campher, der sich zum Teil krystallinisch abscheidet, zum Teil in der Mutterlauge bleibt. Durch Behandlung des künstlichen Camphers mit Na in der Wärme hat Montgolfier (**79**. 52) denselben in ein Gemisch von inaktivem Camphen und einem festen Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, umgewandelt. Vf. zeigt nun, daſs der bei seinem K. der Einw. von Na unterworfene künstliche Campher sich teilweise in eine isomere Verb. umwandelt. Der künstliche Campher erzeugt dann ein Gemisch von Camphen und Hydrocamphen, und ebenso bildet die dem künstlichen Campher isomere Verb. ein neues Hydrocamphen und zweifellos auch ein neues Camphen.

Von welcher Art kann nun die Isomerie der beiden Hydrocamphene sein? Nach der Darst. ist es augenscheinlich, daſs das Hydrocamphen von dem Camphen sich nur durch Ersetzung von $-CH{=}CH-$ durch $-CH_2-CH_2-$ unterscheidet. Man kann also Campher, Camphen und Hydrocamphen durch folgende drei Formeln darstellen:

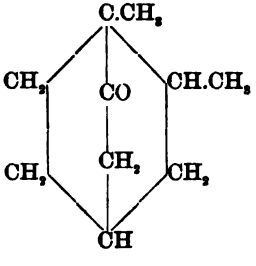


Wenn das Hydrocamphen ein Isomeres hat, so muſs sich ein solches auch bei dem Camphen und Campher finden. Man kann kaum annehmen, daſs die Kohlenstoffbindungen in der C_8H_{14}-Gruppe geändert werden, und es ist dann sehr wahrscheinlich, daſs man es nicht mit Stellungsisomerie, sondern mit einem Falle von Stereoisomerie zu thun hat. Die vom Vf. vor einiger Zeit vorgeschlagene Campherformel I. ist zu diser Erklärung geeignet. Die entsprechende Hydrocamphenformel würde II. sein.

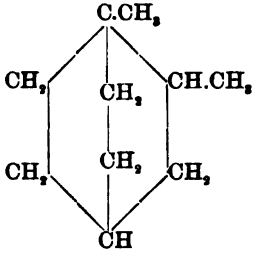


Dieser Kohlenwasserstoff kann als ein Derivat des Dimethylhexamethylens betrachtet werden, in dem zwei, in p-Stellung befindliche Wertigkeiten durch eine Äthylenkette gesättigt sind. Die Arbeiten von BAEYER haben bewiesen, dafs die sechs Atome C in den Hexamethylenketten in derselben Ebene liegen. Die beiden Radikale, mit denen jedes von ihnen verbunden ist, liegen das eine über dieser Ebene, das andere darunter. Die transversale Äthylenkette ist nun in den Hexamethylenring substituiert, und es ist daher die Annahme natürlich, dafs sie sich nicht in der Ebene der sechs Atome C des Kerns, sondern darüber oder darunter befindet. Liegt sie über der Ebene des Bildes, so wird die CH_2-Gruppe, die mit dem C-Atom (1) und das H-Atom, das mit dem C-Atom (4) verbunden ist, unter der Ebene liegen. Wäre das C-Atom (3) nicht mit einer Methylgruppe verbunden, so wäre die Symmetrie der Figur vollkommen, und eine stereochemische Isomerie wäre nicht möglich. Das C-Atom (3) ist aber substituiert, und je nachdem die substituierende Methylgruppe auf derselben Seite liegt wie die transversale Kette, oder auf der entgegengesetzten, hat man zwei stereoisomere Körper. Vf. nennt cistrans-Hydrocamphen dasjenige, bei dem die transversale Kette und die Methylgruppe auf verschiedenen Seiten liegen. Dieses Hydrocamphen ist am besten äquilibriert, tritt am reichlichsten auf u. ist am längsten bekannt. Das andere Hydrocamphen ist das cis-Hydrocamphen.

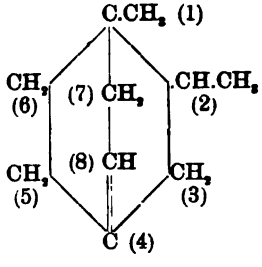
III.



IV.

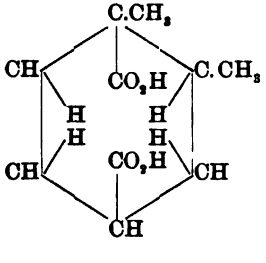


V.

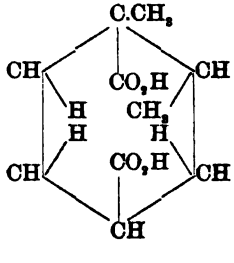


Von allen Campherformeln, die vorgeschlagen worden sind, ist die des Vfs. nicht die einzige, die die Isomerie der beiden Hydrocamphene erklärt. Hierzu sind nur zwei Bedingungen nötig. 1. eine doppelte Kette, wo die zweite nicht in der Ebene der ersten liegt, und 2. ein unsymmetrisches Element in der Hauptkette. Nach diesen Gesichtspunkten erklärt auch die Formel von COLLIE die neue Isomerie, dasselbe ist aber nicht der Fall bei der BREDT'schen Formel, weder bei der älteren, noch bei der kürzlich von BREDT vorgeschlagenen. Hätte der Campher und das Hydrocamphen statt der oben angegebenen Formeln I. und II. die folgenden Formeln III. und IV., so wäre nichts an der ganzen Erörterung zu ändern. Aus Gründen, die Vf. bei einer anderen Gelegenheit bringen wird, hält er es für passend, diese Umänderung vorzunehmen.

VI.

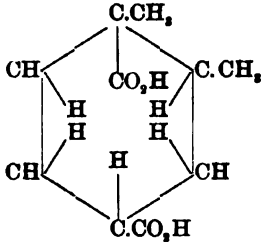


VII.

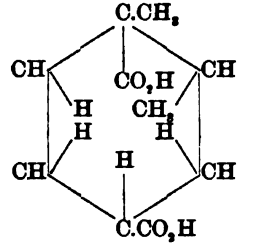


Die Steroisomerie, die für das Hydrocamphen besteht, ist auch theoretisch möglich bei dem Camphen, Campher und Terpenchlorhydrat, weil die diagonale Kette nicht in der Ebene der Figur liegt. Das Terebenten (V.) enthält eine doppelte Bindung. Man erklärt die Isomerien der Äthylenderivate durch die Annahme, daſs die beiden doppelt gebundenen C-Atome in derselben Ebene mit den vier mit ihnen verbundenen Radikalen liegen. Folglich liegen die Atome 3, 4, 5, 8, 7 und das mit 8 verbundene H-Atom in derselben Ebene. Diese Ebene hat aber drei C-Atome (3, 4, 5) gemeinsam mit dem Hexamethylenkern, beide Ebenen decken sich. Die acht Atome, die den Kern des Terebentens bilden, sind also in einer Ebene, in welcher sich auch die an 1 gebundene Methylgruppe befindet. Diese Methylgruppe, die der Antagonist der nicht gesättigten Kette ist, muſs sich gleichzeitig mit ihr in der Ebene des Bildes befinden. Nur die an 2 gebundene Methylgruppe liegt nicht in der Ebene des übrigen Moleküls. Daher fehlt dem Terebenten die stereochemische Isomerie, u. es bleibt nur, wie durch den Versuch bestätigt wird, die optische Isomerie.

VIII.



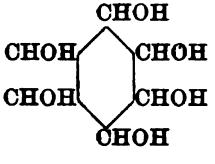
IX.

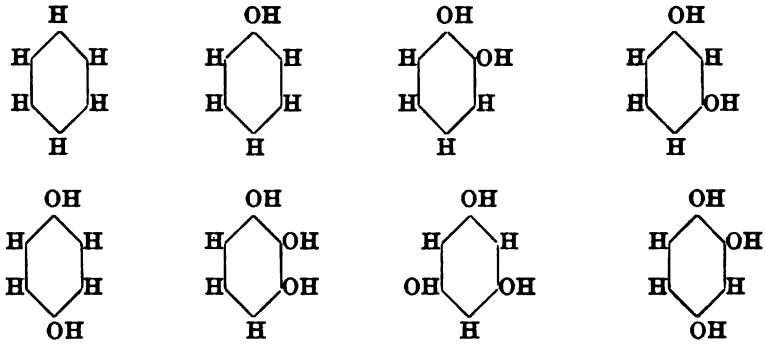


Die neue Formel des Camphers (III.) führt für die Camphersäure zu dem Schema VI. Beide Carboxyle müssen sich auf derselben Seite der Ebene befinden, weil sie aus der Oxydation derselben Kette hervorgehen. Jedem stereoisomeren Campher entspricht eine Camphersäure. Schreibt man die Atome, die über der Ebene des Bildes sind, in das Hexagon u. die darunter liegenden um dasselbe, so hat man für die gewöhnl. Camphersäure VI. u. für die dem neuen Hydrocamphen entsprechende Camphersäure VII. Durch andere Prozesse, namentlich durch synthetische, wird man andere Säuren von dieser Formel darstellen können, die die Carboxylgruppen nicht auf derselben Seite der Ebene haben, so daſs man die Formeln VIII. u. IX. erhält. Die Camphersäure kann also in vier verschiedenen Formen bestehen, die sich jedenfalls in einander überführen lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 134—44. 20/2.)

SACHSSE.

L. Bouveault, *Optische Isomerie der Körper mit geschlossener Kette.* Ein Körper mit geschlossener Kette zeigt optische Isomerie, wenn er keine Symmetrieebene hat, wenn folglich Bild und Spiegelbild sich nicht decken. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Bestimmung, wenn u. wenn nicht ein solcher Körper mit geschlossener Kette eine Symmetrieebene hat. Diese Bestimmung läſst sich indes jetzt leicht ausführen, wo die Stereochemie die relativen Atomstellungen in den Polymethylenderivaten kennen lehrt. Der Inosit hat z. B. die beistehende Konstitution. Jede CHOH-Gruppe hat das H-Atom auf der einen Seite, die OH-Gruppe auf der anderen Seite der Ebene, und somit kann man für den Inosit die folgenden acht isomeren Formen aufstellen, in denen nur das verzeichnet steht, was über der Ebene gedacht ist.



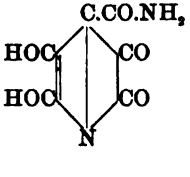


Die sieben ersten Formeln haben alle mindestens eine Symmetrieebene und decken sich folglich mit ihrem Bilde, sie sind inaktiv, nicht spaltbar. Die achte Formel hat dagegen keine Symmetrieebene und kann demnach in drei verschiedenen Formen bestehen, eine Rechts-, eine Links- und eine durch Kompensation inaktive Form. Thatsächlich kennt man einen aktiven Inosit, der die Formel acht besitzen muſs.

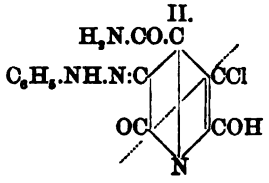
Campher, Camphen, Hydrocamphen (vergl. das vorausgehende Ref.) existieren in zwei stereoisomeren Formen, von denen sich weder die eine noch die andere mit ihrem Bilde deckt. Jede dieser Formen kann daher noch in zwei optisch isomeren und einer durch Kompensation inaktiven Form bestehen. Man kennt thatsächlich zwei Campher mit demselben, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen (Laurineencampher und Matricariacampher). Das Terebenten hat dagegen eine ebene Formel (vgl. das vorige Ref.) und kann also keine stereoisomere Form haben. Die Formel deckt sich aber nicht mit ihrem Bilde und existiert daher in zwei aktiven Formen (Pinen, Australen). Diese neue Art der Auffassung der optischen Isomerie gestattet nicht die Annahme von Körpern mit geschlossener Kette mit mehreren paarweise gleichen Rotationsvermögen von verschiedenen Vorzeichen, was man früher durch die Ggw. von mehreren asymmetrischen C-Atomen in der Formel erklärte. In dem Falle, wo ein Körper fähig wäre, sein Rotationsvermögen durch chemische Einw. zu ändern, oder im natürlichen Zustande in zwei Formen mit verschiedenem Rotationsvermögen bestände, müſste dieses Verhalten hervorgehen entweder durch eine teilweise optische Kompensation oder daraus, daſs diese beiden Formen sich nicht auf denselben Körper, sondern auf zwei Stereoisomere beziehen. Dies ist der Fall bei der Camphersäure die (vergl. das vorige Referat) mehrere Rotationsvermögen zeigen kann. Die Camphersäure kann in vier stereoisomeren Formen existieren, von denen jede zwei aktive Varietäten mit gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen und eine durch Kompensation inaktive Varietät hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 144—47. 20/2.) SACHSSE.

S. Ruhemann u. **F. E. Allhusen**, *Umwandlung des Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbonsäure.* Trihalogencitrazinamid wird durch Behandlung mit Anilin in Dianilidocitrazinamid, das letztere beim Erhitzen mit konz. HCl in Anilin und *Diketodihydroxyisonikotinamid* (I.) gespalten. Es gelang nicht, aus diesem Amid die Säure darzustellen. Mit Phenylhydrazin reagiert das Trichlorcitrazinamid unter Bildung des *Phenylhydrazons des Monochlorcitrazinamids* (II.), welches durch konz. HCl im Sinne der Gleichung:

I.

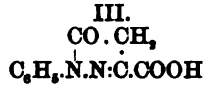


II.



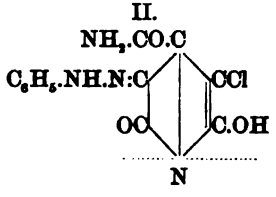
$+ 4H_2O = HCl + (COOH)_2 + 2NH_3 +$

III.

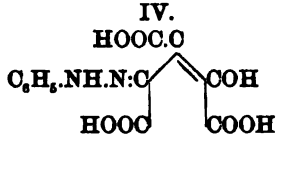


in Oxalsäure, HCl, NH_3 u. *Phenylpyrazoloncarbonsäure* (III.) zerfällt. Die letztere ist identisch mit der von W. Wislicenus aus Phenylhydrazin und Oxalessigester erhaltenen Säure. Durch Alkalien wird das Phenylhydrazon des Monochlorcitrazinamids im Sinne der Symbole:

II.



IV.



gespalten, und es entsteht hierbei *Phenylhydrazonoxaloxyfumar(maleïn)-säure*, deren Monokaliumsalz beim Erhitzen seiner wss. Lsg. in saures Kaliumoxalat u. 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure zerfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 579—81. 5/3. [21/2.] Cambridge. Gonville und Caius-College.) Fromm.

E. Schunck, E. Knecht und **L. Marchlewski**, *Ein in den Rebenblättern vorkommender Farbstoff.* Vff. stellten aus dem wss. Dekokt herbstlicher Rebenblätter ein braungelbes Glykosid dar, das sich durch verd. Schwefelsäure in Zucker und einen rotbraunen Farbstoff spalten liefs. Dieser Farbstoff kann vielleicht auch prakt. Verwendung finden. Vff. erwähnen noch, dafs Rebenblätter bis 2% Weinstein enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 487—88. 5/3. [19/2.*].) Sachsse.

A. Béchamp, *Caseïn.* Das Caseïn ist keine l. Substanz, die durch Säuren koaguliert wird, es ist im Gegenteil unl., bildet aber mit den Alkalien und mit Kalk l. Caseïnate, aus denen dann das unlösliche Caseïn durch die äquivalente Menge Säure gefällt wird, wie das bei den löslichen Salzen anderer unl. Säuren auch eintreten würde. Ebenso wenig wie durch Säuren wird auch das Caseïn durch Wärme koaguliert. Dagegen lassen sich Laktalbumin und Galaktozymase, die das Caseïn in der Kuhmilch begleiten, durch Wärme koagulieren. Aus diesem Grunde darf man die Milch nicht mit einer Säure erhitzen. Das einfach gefällte Caseïn würde durch das koagulierte Laktalbumin und die Galaktozymase verunreinigt sein. Man mufs umgekehrt die Milch abkühlen und sie so frisch wie möglich zur Fällung des Caseïns mit Essigsäure anwenden. Die Menge der Essigsäure mufs gerade hinreichen, um die Basen zu sättigen, mit denen Caseïn und Laktalbumin in der Milch verbunden sind, so dafs man ungefähr 2,9 ccm Eisessig pro Liter Milch braucht. Die Fällung der Milch ist vollständig, wenn die Milch bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure Lackmuspapier zwiebelrot färbt, gerade, wie wenn man ein Carbonat mit einer Säure sättigt.

Das Caseïn wird auf diese Weise als voluminöser Nd. abgeschieden, der dann auf das Filter gegeben wird. Nach 2—3 Auswaschungen bringt man die M. vom Filter in W., und zwar in das doppelte Volum desselben im Vergleich mit der an-

gewandten Milch, und versetzt mit reiner Lsg. von Ammoniumsesquicarbonat, bis die Fl. sehr schwach alkal. ist, um das Caseïn wieder aufzulösen. Die Lsg. wird filtriert und mit der erforderlichen Menge Essigsäure gefällt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Lsg. und Fällung ist das Caseïn rein und hinterläfst beim Verbrennen keine Asche. Das von Essigsäure durch Auswaschen vollkommen befreite Caseïn ist etwas in W. l., und diese Lsg. rötet Lackmuspapier in der Art wie Kohlensäure. Erhitzt man das im W. verteilte Caseïn auf dem Wasserbade, so erweicht es und bildet eine Art geschmolzene M. Beim Erkalten wird dieselbe fest und hart und bleibt in W. und in Ammoniumcarbonat löslich. Das trockene Caseïn schm. nicht, die erwähnte Schmelzung ist vielleicht auf ein Hydrat zu beziehen. Eine wss. Lsg., die so konz. wie möglich war, zeigte ein Drehungsvermögen $[\alpha]_j = -117{,}7°$. Das Drehungsvermögen in Kali, Natron oder Ammoniak, also das Drehungsvermögen dieser Caseïne schwankte zwischen —110° bis —133°.

Zur vollständigen Entwässerung des Caseïns ist eine Temperatur von 140° nötig, wobei es alle seine Eigenschaften und auch die Löslichkeit in W. und Ammoniumcarbonat behält. Beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur tritt allmählich Zers. ein, wobei ein in W. und Ammoniumcarbonat unl. Körper entsteht. Das Caseïn rötet schwach, aber entschieden Lackmus. Es bildet mit den Alkalien l. Caseïnate. Man kann aber auch Caseïnate erhalten, deren Lsg. doppelt soviel Caseïn enthalten, als die anderen, und auch diese röten Lackmus. Wäre also die Rötung, die Caseïn in Lackmus zeigt, abhängig von etwas anhängender Essigsäure, so müfste doch dieses bei dem erwähnten Vers. sich mit dem Alkali verbinden. Also rührt die Rötung von dem Caseïn her. Aus Verss., bei denen die zur Herstellung einer gegen Lackmus neutralen Caseïnlsg. nötige Ammoniakmenge bestimmt wurde, schliefst Vf. auf ein Molekulargewicht von über 1400. Die Caseïnate der Alkalien und alkalischen Erden scheinen in der Wärme weniger l. zu sein als in der Kälte, sie trüben sich, aber die Trübung verschwindet wieder bei der Abkühlung. Durch Kochsalz werden die Caseïnate der Alkalien und des Kalkes aus ihren Lsgg. gefällt. Kohlensäure scheidet Caseïn aus dem Caseïnat nicht ab.

Das Caseïn kann 34% Essigsäure aufnehmen und damit ein nach dem Trocknen über gebrannten Kalk festes Produkt geben. Die Menge Essigsäure, die nach dem Trocknen im Vakuum über Kalk noch zurückgehalten wird, beträgt 24,5%. Die Verb. läfst sich pulverisieren und riecht nicht nach Essigsäure. Nach dem Trocknen bei 130—140° beträgt die Menge der Essigsäure noch 15%. Caseïn l. sich leicht in verd. HCl, setzt man zu dieser Lsg. konz. HCl, so entsteht ein Nd., der aus einem Chlorhydrat besteht mit 9—12% HCl.

Das aschefreie Caseïn ist sowohl phosphor- als schwefelhaltig. Vf. fand im Mittel 0,752% P und 0,043% S. Da das Caseïn zweifellos aus dem Blutalbumin hervorgeht, so mufs auch dieses phosphorhaltig sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 152—76. 20/2.) SACHSSE.

Nicolai Kromer, *Chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape.* Die Jalapenharz wird aus der knolligen Wurzel der Jalape gewonnen, als deren Mutterpflanze man Ipomoea Purga Hayne (Convolvulus Purga W., Ipomoea Jalapa Nutt., Exogonium Purga Benth.) bezeichnet. KAYSER nennt den wirksamen Bestandteil der Jalape Rhodeoretin, $C_{42}H_{66}O_9$, weil derselbe mit konz. H_2SO_4 ein karminrotes Harz liefert. SANDROCK nimmt im Rhodeoretin zwei Harze, ein α- und ein β-Harz, an. MAYER endlich nannte den in Ä. unl. Teil der Jalape *Convolvulin*, den der unechten Jalape Jalapin. Nach MAYER hat Convolvulin die Formel $C_{72}H_{66}O_{28}$ + aq., verliert beim Schmelzen 1 Mol. H_2O und geht durch Sd. mit starken Basen in die in W. l. Convolvulinsäure über, wobei 3—4 Mol. W. aufgenommen werden. Die Convolvulinsäure soll sich mit 1 oder 2 Äq. einer Base verbinden und durch Einwirkung von

Mineralsäuren oder Emulsin in Dextrose und Convolvulinolsäure zers. Jalapin soll ein Homologes des Convolvulins sein.

Darst. des Convolvulins. Fein gepulvertes Jalapenharz wurde durch h. W. entfärbt und entsäuert und der Rückstand mit Ä. extrahiert. Dem Rückstand des Ätherextraktes wurden durch PAe. Fettsäuren entzogen, unlösl. in PAe., Gerbsäuren und Harze. Der in Ä. unlösl. Teil des Jalapenharzes wurde in A. gelöst und mit Bleiessig zur Abscheidung der Farb- und Gerbstoffe versetzt, das Filtrat vom Pb-Nd. durch H_2S entbleit, die alkoholische Convolvulinlsg. verdampft und das Convolvulin durch Waschen mit heifsem W., Lösen in A. und Fällen mit Ä. gereinigt: farblose, amorphe M., die beim Verreiben stark elektrisch wird. Convolvulin ist l. in A., Eg., unl. in PAe. und Ä. Rk. neutral. Die alkoh. Lsg. wird durch W. und Ä. getrübt, infolge Ausscheidung des Glykosids. Konz. H_2SO_4 färbt rot bis braunrot, konz. HCl und HNO_3 färben ebenfalls. $AgNO_3$ trübt nicht. F. 140—148°. $[\alpha]_D = -36{,}9°$. Mol.-Gew. 1140—1393. Unter Berücksichtigung der Zersetzungsprodd. des Convolvulins und der Analyse hat es die Formel $C_{61}H_{100}O_{27}$ (Mol.-Gew. 1272).

1. Einw. von Basen auf Convolvulin. Hierbei erfolgt nicht nur eine Wasseraufnahme und eine Bildung von Glykosidsäure, sondern es entstehen noch flüchtige Prodd. Die Zers. geschah mit $Ba(OH)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur, und das von Ba befreite Prod. wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Der Rückstand ist die *Convolvulinsäure*, amorphes, gelbes oder weifses Pulver. Hygroskopisch, l. in A. und W., unl. in Ä., reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird nur durch Bleiessig, nicht durch andere Metallsalzlsgg. gefällt; konz. H_2SO_4 färbt rot bis braunrot. Schm. unscharf gegen 180°. $[\alpha]_D = -31{,}33°$. Ba-Salz, gelb und amorph, $(C_{28}H_{51}O_{14})_2Ba + 2H_2O$. Die MAYER'schen Ba-Salze erhielt Vf. nicht. — Flüchtige Produkte. Bei Einw. von Alkalien auf Convolvulin tritt nachstehende Spaltung unter Wasseraufnahme ein:

$$C_{61}H_{100}O_{27} + 3KOH = 2(C_{28}H_{51}KO_{14}) + C_5H_9KO_2,$$

als flüchtige Säure geht mit Wasserdämpfen *Methyläthylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$, über, von der Vf. das Ag-, Ba-, Zn-, Ca- u. Mn-Salz darstellte. Die Säure zeigt D^{20}. 0,937, K. (korr.) 178,3°. Schwach baldrianartig riechende, farblose Fl., die bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Bromierung lieferte keine kryst. Br-Verb. Identisch mit der von SCHMIDT und SAUR (LIEBIG's Ann. **188**. 264) beschriebenen Methyläthylessigsäure.

Durch Hydrolyse der Convolvulinsäure, die am besten mit 10%ig. H_2SO_4 ausgeführt wird, entsteht neben einem Kohlehydrat ein Gemisch zweier Säuren: eine kryst. und eine nicht kryst. Säure, die mittels der Ba-Salze getrennt wurden. Die kryst. Säure, F. 46°, zeigt in ihrem Verhalten grofse Ähnlichkeit mit der *Convolvulinolsäure* von MAYER, $C_{16}H_{30}O_3$, zeigte aber, geschmolzen, nicht den Geruch der Siliqua dulcis. Die nicht kryst. Säure kommt in ihrer Zus. der Convolvulinolsäure sehr nahe und wird vom Vf. als ein Zersetzungsprod. derselben angesehen. Farblose Convolvulinolsäure wird bei längerer Einw. von Mineralsäuren gelb und mifsgefärbt.

Das bei der Hydrolyse der Convolvulinsäure entstehende Kohlehydrat gehört zu den Glykosen und liefert bei der Oxydation mit Br eine nicht kryst. Säure, die ein nicht kryst. Ca-Salz giebt, das als p-glykonsaures Ca aufgefafst werden soll. — Durch Mineralsäuren wird Convolvulinsäure wie folgt gespalten:

$$C_{28}H_{52}O_{14} + H_2O = (C_6H_{12}O_6)_2 + C_{16}H_{30}O_3.$$

Das Kohlehydrat konnte nicht kryst. erhalten werden. Die Annahme MAYER's, dafs durch Hydrolyse der Convolvulinsäure zuerst Convolvulinol entstehe und dieses dann durch Basen Convolvulinolsäuren liefere, war nicht zu beweisen; in allen Fällen wurde nur eine mit der Jalapinolsäure (Scammonolsäure) isomere Convolvulinsäure

erhalten, die durch Nebenprodd. leicht verunreinigt wird. — Die Rotfärbung Convolvulins mit konz. H_2SO_4 ist auf Zers. des Kohlehydrates zurückzuführen, Convolvulinolsäure keine Rotfärbung liefert. — Resultate: Convolvulin ist als gemischtes Säureanhydrid zu erachten, da es durch Alkalien in zwei Säuren zer wird, nämlich in Convolvulinsäure und Methyläthylessigsäure. Convolvulinsäure eine einbasische Säure, die neutrale und basische Salze liefert, aber auch Convolv aufnimmt. Bei der Hydrolyse zerfällt Convolvulinsäure in Convolvulinolsäure eine Glykose. Convolvulinolsäure ist eine einbasische, mit Jalapinolsäure isom Säure, die durch konz. H_2SO_4 nicht gefärbt wird. MAYER's Convolvulinol w bei der Hydrolyse der Convolvulinsäure nicht beobachtet und ist wahrschei unreine Convolvulinolsäure. (Pharm. Z. f. Rußland **33**. 1—5. 17—21. 33—37. 49— 65—69. 81—85. 97—99. Jurjew [Dorpat]. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEFELMANN

S. Cannizzaro, *Bemerkungen über die Abhandlungen des Herrn Dr. Klein, Konstitution des Santonins betreffend.* Vf. kritisiert die Angaben KLEIN's (S 59) und weist dieselben als irrtümlich zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. bis 536. 5/3. [19/2.*].) SACHSE

Physiologische Chemie.

R. Ed. Liesegang, *Über das Chlorophyll.* Wie die Photographie gewissermaß eine Nachahmung der Funktion des Auges ist, glaubt Vf., daß die Technik da gelangen werde, die chemische Wirkung des Lichtes, wie sie sich uns in der Koh säure assimilierenden Kraft des Chlorophylls offenbart, sich nutzbar zu machen vielleicht z. B. Sonnenlicht in Elektrizität zu verwandeln. Chlorophyll ist g chemisch stark wirkende Agenzien sehr beständig, gegen das Licht dagegen, w man seine alkoh. Lsg. auf Papier eintrocknen läßt, sehr unbeständig. Natriumc kohlens. Natron, Oxals. erhöhen die Lichtempfindlichkeit beträchtlich, verd. Säu KBr, oxals., antimons. u. wolframs. Natron nur wenig. Bei Ggw. von Kaliumfe oxalat verhält es sich ähnlich wie eine Reihe künstlicher Farbstoffe, indem die lichteten Stellen dunkelgelbbraun werden. Ähnlich wirkt das Licht bei Ggw. Ferrioxalat und von Ferricitrat. (Phot. Arch. **35**. 51—53. 16/2.) MUHLERT

Emil Grahe, *Über die Einwirkung des Zinks und seiner Salze auf das H und den Blutfarbstoff.* Das durch Schütteln von Blut mit Zinkstaub von Kos dargestellte *Zinkparhämoglobin*, bezeichnet als Zn-Par-Hb (**91**. II. 381. **92**. I. 327. 600) zeigt mit dem Met-Hb folgende gemeinschaftliche Eigenschaft Beide sind schokoladenfarben, werden durch Reduktion aus dem Hb gebi durch organische und anorganische Basen, sowie im Kontakt mit faulendem Ha stoff in eine schöne rote Lösung zurückverwandelt, welche ein Hb- oder O_2-H Spektrum zeigt — dasselbe bewirkt Ferrum hydrogenio red. — und durch faulen Protoplasma in eine dem Hb ähnliche Substanz übergeführt. Mit dem O_2-H teilt das Zn-Par-Hb das gleiche Spektrum und die Löslichkeit in verd. NH_3. V dem Met-Hb unterscheidet sich das Zinkpräparat durch seine Unlöslichkeit in Lg von NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, ferner durch sein Verhalten zu Terpentinöl: Met-Hb wi durch mit Terpentinöl geschütteltes W. als graubraune M. aus der Lösung gef während Zn-Par-Hb durch dieses Reagens mit prachtvoll roter Farbe, die in neutr Lsg. sich lange hält, gelöst wird, indem es sich in O_2-Hb verwandelt. Vom O_2-H unterscheidet sich das Zn-Par-Hb durch Unlöslichkeit in alkoh. Lagg., seine Unv änderlichkeit beim Trocknen u. durch seine Zers. mittels H_2O_2, durch welches O_2-H ohne O_2-Entw. in Met-Hb übergeführt wird.

Das Zn-Par-Hb wird von sehr verd. Säuren erst gel. und dann langsam zer verd. freie Basen, sowie Carbonate, organisch-saure Ammonsalze l. es mit schön

Farbe. Die Lagg. zeigen im frischen Zustande das O_2-Hb-Spektrum. Werden die Lagg. des Zn-Par-Hb in gerade hinreichenden Mengen von Carbonaten in stark verd. Lag. gebracht, oder die Alkaleszenz mit HCl neutralisiert, so fällt das Zn-Par-Hb als brauner, flockiger Nd. aus und repräsentiert ein reineres Präparat. Ob man überhaupt auf diese Weise wird ein Zn-freies Par-Hb darstellen können, ist noch nicht entschieden; KOBERT nimmt vielmehr an, dafs es sich hier um hämoglobinsaures Zink handelt, bezw. um eine O_2-freie Verb. des Zinks mit Hb. Wie Vf. feststellte, läfst sich der Blutfarbstoff, wie er sich in frischem oder altem defibrinierten oder nicht defibriniertem Blute der verschiedensten Wirbeltiere und einiger Schnecken findet, beim Schütteln mit Zinkoxyd, -acetat, -sulfat und einer Reihe anderer Zinksalze in eine in W. unl. Zinkverb. überführen. Lagg. von kryst. O_2-Hb verhielten sich dem Zink und seinen Verbb. gegenüber in gleicher Weise. Das mittels ZnO und $ZnCl_2$ dargestellte Zn-Par-Hb enthielt im Durchschnitt 1,011% Zn und 0,4% Fe, woraus man, unter Zugrundelegung der von JAQUET aufgestellten Formel für Hundehämoglobin, mit dem Vf. seine Verss. anstellte, die Formel $C_{758}H_{1189}Zn_2S_3FeO_{218}$ für das Zn-Par-Hb berechnen kann.

Mit dem Hämol u. Zn-Par-Hb hat Verfasser an sich Versuche angestellt. Von dem ersteren wurden reichliche Mengen resorbiert. Es kamen allein im Harn über 10% des darin enthaltenen Fe wieder zum Vorschein, und die Eisenmenge des 24-stündigen Harns stieg darin am vierten Tage der Eisenperiode um 166% gegen den Durchschnittswert der Normaltage. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das Hämol therapeutisch zu versuchen. Nachdem auch die relative Ungiftigkeit des Zn-Par-Hb dargethan worden ist, wird man dasselbe ebenfalls verwenden können, und zwar bei der Form der Chlorose, bei welcher sich multiple kleine Darmgeschwüre finden und multiple Blutungen vorhanden sind, alsdann auch bei solchen diarrhöischen Leiden, z. B. bei der Sommerdiarrhöe, bei welchen eine Hb-Zersetzung stattfindet. Es übertrifft alle offizinellen Zinkpräparate durch die Mildheit seiner Wirkung auf Magen- und Darmkanal bei weitem. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat. **9**. 155—74. Lab. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

St. Bondzyński u. **L. Zoja**, *Die fraktionierte Krystallisation des Eieralbumins.* Vff. haben nach der Methode von HOFMEISTER (**92**. I. 305) krystallisiertes Eieralbumin dargestellt. Die zur Analyse dargestellten krystallinischen Präparate waren Fraktionen von verschiedenem Lösungsvermögen in schwefelsaurem Ammoniak. Die Präparate Aa_2 und Ba_2 sind die schwer löslichen, Ab_2 und Bf_2 die leicht löslichen Fraktionen. Davon verdienen Ba_2 und Bf_2 besondere Beachtung, da sie in bezug auf die Löslichkeit in $^1/_2$ gesättigter Ammoniumsulfatlsg. die am weitesten von einander entfernten Fraktionen darstellen. Die Analysen ergaben folgende Mittelzahlen, während frühere Forscher bei der Analyse des Eieralbumins die nebenstehenden mit dem Namen des betreffenden Analytikers bezeichneten Zahlen gefunden hatten:

	BONDZYNSKI und ZOJA				HAMMARSTEN	HARNACK	HOFMEISTER
	Aa_2	Ba_2	Ab_2	Bf_2			
C . . .	52,44	52,33	52,39	52,07	52,25	53,01	53,28
H . . .	7,26	7,13	6,95	6,98	6,90	6,98	7,26
N . . .	15,58	15,47	15,11	15,29	15,25	15,76	15,00
S . . .	—	1,61	1,70	1,69	1,93	1,39	1,09
O . . .	—	23,48	23,85	23,97	23,67	22,86	23,37

In den Resultaten der Vff. zeigt sich eine kleine Differenz im N-Gehalte der wl. und ll. Fraktionen, und in den ll. Fraktionen wurde um ein Geringes (0,08%) mehr S gefunden, als in den wl. Fraktionen, während die C-Zahlen eine nahe Über-

einstimmung aufweisen. Die beobachteten Differenzen liegen aber ziemlich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen u. gestatten nicht, einen Unterschied in der chemischen Zus. der einzelnen Fraktionen anzunehmen.

Dagegen ergab die weitere Untersuchung Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen in bezug auf physikalische Eigenschaften, namentlich in bezug auf Koagulationstemperatur und spezifisches Drehungsvermögen derart, daſs die Drehung von den wl. zu den ll. Fraktionen allmählich steigt, während die Koagulationstemperatur für die ll. Fraktionen nicht unbedeutend niedriger liegt, als für die wl. Fraktionen. — In einer wl. Fraktion, die den Vff. analysenrein zur Verfügung stand, wurde noch eine Kalk- und Phosphorsäurebestimmung vorgenommen. Es ergab sich ein nicht unbedeutender Kalkphosphatgehalt von 0,55%, der wahrscheinlich chemisch an das Eieralbumin gebunden ist. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 1—18. 20/2. Basel. Lab. von BUNGE.) SACHSSE.

Olof Hammarsten, *Nucleoproteïde.* In denjenigen Fällen von Glykosurie und Diabetes, in denen die Abstammung des Zuckers nicht von dem Glykogen und anderen Kohlehydraten hergeleitet werden kann, hat man bekanntlich den Ursprung des Zuckers durch den Zerfall von Eiweiſskörpern erklärt. Man darf indes nicht übersehen, daſs es eine besondere Gruppe von Proteïden giebt, aus denen im Tierkörper wahrscheinlich Zucker abgespalten werden kann, nämlich die Glykoproteïde, und es ist deshalb auch nicht unwichtig, das Vorkommen von solchen Proteïden in den Geweben und Organen genauer zu erforschen. Vf. hat namentlich die Milchdrüse, das Pankreas und die Leber in dieser Richtung untersucht und berichtet in der vorliegenden Abhandlung über die Unters. des *Pankreasproteïds.* Das Glykoproteïd des Pankreas ist ganz anderer Art, als die bisher bekannten Glykoproteïde, da es bei der Zers. neben Eiweiſs und Kohlehydraten auch *Guanin* abspaltet. Infolgedessen ist dieses Glykoproteïd auch viel reicher an N, als andere Glykoproteïde, ja reicher als manche genuine Eiweiſsstoffe. Die Analyse ergab im Mittel dreier verschiedener Bestimmungen und bezogen auf aschefreie Substanz:

C 43,62 H 5,45 N 17,39 S 0,728 P 4,48.

Aus dem hohen Phosphorgehalt, wie auch aus dem Auftreten der Nucleïnbasen (Guanin) folgt, daſs das Glykoproteïd den Nucleïnsubstanzen nahe steht. Als echtes Nucleïn konnte es indes nicht aufgefaſst werden, denn einerseits spaltet sich aus ihm bei der Pepsinverdauung eine nucleïnähnliche Substanz ab, und andererseits liefert es mit verd. Mineralsäuren eine reduzierende Substanz. Seitdem indes KOSSEL das Vorkommen von Kohlehydratgruppen in Nucleïnsubstanzen nachgewiesen hat, kann man zwar die Substanz nicht als typisches Nucleïn betrachten, muſs sie aber immerhin zu den Nucleïnsubstanzen rechnen und als typisches Nucleoproteïd bezeichnen. Das bei der Spaltung des Glykoproteïds aus Pankreas entstehende Kohlehydrat ist vielleicht eine Pentaglykose, obwohl man mit diesem Schlusse vorsichtig sein muſs, da es auſser den Pentaglykosen noch andere Substanzen mit Pentaglykosenreaktion giebt, nämlich die Glykuronsäure.

Das Glykoproteïd oder, wie es Vf. nunmehr nennt, das *Nucleoproteïd* kommt übrigens nicht in der Pankreasdrüse vorgebildet vor, sondern entsteht erst beim Sd. der Drüse mit W. aus einer anderen, weit komplizierteren Nucleïnsubstanz. Dieses Proteïd, das Vf. einfach als Proteïd α bezeichnet, spaltet sich beim Kochen seiner Lsg. mit W. in koaguliertes Eiweiſs und das besprochene Proteïd, das Proteïd β genannt wird. Eine Reindarstellung des Proteïds α war bis jetzt noch nicht möglich. Dasselbe wirkt ungemein kräftig verdauend, so daſs Vf. nach keiner Methode ein kräftiger wirkendes Trypsin darstellen konnte, und es fraglich war, ob nicht das Proteïd α als Trypsin zu betrachten wäre. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 19—37. 20/2.) SACHSSE.

P. Konowaloff, *Käufliche Pepsine im Vergleich zum normalen Magensaft.* Um einen wirksamen Magensaft zu erhalten, läfst man Hunde Futter verschlucken, das sofort durch eine Öffnung am oberen Ende der Speiseröhre herausfällt, ohne in den Magen zu gelangen. Durch Erregung des Zentralnervensystems unter Einfluſs des Reflexes vom Gaumen her wird hierbei Magensaft abgeschieden, der frei von Sekreten verschiedener Drüsen ist. Die Hunde werden auf operativem Wege mit einer Magenfistel mit Fistelrohr versehen, nach 3—4 Wochen am oberen Ende der Speiseröhre geöffnet und dann nach 10—15 Tagen zur Magensaftproduktion benutzt, und zwar 12—15 Stunden nach der Fütterung, wenn der Magen schon ganz leer ist oder nur wenig Reste verfütterten Brotes enthält. Nun erhält der Hund kleine Fleischstücke, die, mit Speichel durchtränkt, aus der Speiseröhrenöffnung wieder herausfallen. Nach 5—10 Minuten beginnt die Magensaftabscheidung. Der Magensaft flieſst durch das Fistelrohr u. wird aufgefangen. Die Tiere lassen sich aller 48 Stdn. ohne Schädigung zur Magensaftproduktion benutzen und liefern in einer Stunde durchschnittlich 217,7 ccm, im Jahre also 40 l Magensaft, der völlig klar und geruchlos, angenehm schmeckend und haltbar ist. Bei Verdünnung mit W. (1 : 1) tritt leichte, rasch verschwindende Trübung ein. Mit W. 1 : 4 verd., bleibt die Fl. opaleszierend, bei 1 : 64 verd., ist keine Trübung mehr sichtbar. Verd. HCl trübt nicht, beim Neutralisieren mit Alkali entsteht ein flockiger Nd., der beim geringsten Überschuſs verschwindet. Bei 10—11° trübt sich der Magensaft und scheidet einen körnigen amorphen Nd. ab, den Vf. für das reine Pepsinferment hält. D. des Magensaftes 1,004 78; Trockenrückstand 0,478%, Säuregehalt 0,544% HCl, Pepsingehalt 0,15%. Verdauende Kraft nach METT am koagulierten Eiweifs im Glasröhrchen 7,4 mm; am gröfsten war die Verdauungskraft bei 0,2% HCl. Die Natur scheint deshalb den Magensaft so konz. zu liefern, um bei der Verd. mit Speisen und Getränken einen für die Pepsinwirkung günstigeren Säuregrad herzustellen. Das durch Fällung mit absolutem A. (1 : 9) aus Magensaft erhaltene Pepsin liefert bei Verd. mit 0,3%ig. HCl noch bei 0,000 04% Pepsingehalt eine Wirkung. — 1 g der trockenen Pepsinpräparate entsprach:

	Magensaft	Pepsinferment
Pepsin. rossicum	6,0 ccm	0,9 %
„ hydrochlor. solub. MERCK . .	5,5 „	0,82 „
„ konz. LANGENBECK, JENSEN .	5,0 „	0,75 „
„ granulat. WITTE	4,0 „	0,60 „
„ germanic. plane solub. WITTE .	3,0 „	0,45 „
„ germanic. pur. LOMATSCH . .	3,0 „	0,45 „
„ britannic. FERRIS	3,0 „	0,45 „
„ gallicum neutre BOUDOULT . .	—	0,30 „
„ cum amylo MERCK	—	0,24 „

Die Handelspräparate verwirft Vf., da sie sehr wenig Ferment enthalten u. viel zum Teil zers. Eiweifsstoffe führen, und empfiehlt an Stelle derselben den reinen reflektorischen Magensaft als Arzneimittel. (Pharm. Z. für Ruſsland **33**. 85—87.)

HEFELMANN.

A. Lipski, *Über die Ablagerung und Ausscheidung des Eisens aus dem tierischen Organismus.* Die Unterss. betreffen zunächst die Ablagerungsverhältnisse des Eisens, nach intravenöser Applikation desselben, im Knochenmark und in den Lymphdrüsen. Es folgen dann Unterss. über die Ausscheidungsverhältnisse des Eisens, wobei der Harn und die Galle nur qualitativ auf Eisen mit Ammoniumsulfid geprüft wurden; das Hauptgewicht wird aber auf die makro- und mikrochemischen Unterss. des Magendarmtraktus gelegt. Dabei waren in einigen Fällen die normalen Verhältnisse beibehalten, in anderen dagegen wurde der Gallenausfluſs in den Darm durch Unter-

bindung des Ductus choledochus verhindert. Endlich wurden Verss. mit innerlicher Darreichung von organisch fest gebundenem Eisen in Form von Hämogallol, Hämol und Zinkhämol angestellt. Als Versuchstiere dienten Hunde, Katzen, Kaninchen und Frösche. Zur intravenösen Verwendung gelangte das HORNEMANN'sche Ferr. oxydat. sacchar. solubile.

Das ins Blut gespritzte Eisen gelangt ins Knochenmark und in andere Organe. Da aber im ersteren die Blutzirkulation nur äufserst langsam vor sich geht, und da die Kapillargefäfse keine eigenen Wandungen besitzen, so wird hier das Eisen in gröfseren oder kleineren Mengen zum Teil in den Markzellen, zum Teil zwischen denselben stecken bleiben. Das Eisen wird schliefslich durch die Leukocyten ins Blut und auf diesem Wege allmählich zum Darm hin transportiert. Das künstlich zugeführte Eisen scheint sich überall da abzulagern, wo auch unter pathologischen Verhältnissen, vielleicht auch unter gewissen normalen, eine Ablagerung von Eisen in leicht nachweisbarer Form stattfinden kann.

Über die Ausscheidung des injizierten Eisens äufsert sich Vf. folgendermafsen: Das injizierte Eisen wird auf dem Wege des Blutgefäfssystemes zum Teil sofort ausgeschieden, und zwar durch die Niere und Darmwand; zum gröfsten Teil findet ein Absetzen desselben schon in den ersten Stunden nach der Injektion in der Leber und Milz, wie STENDER nachwies, und im Knochenmark, wie Vf. fand, statt. Die Leukocyten verlassen auf dem Wege der die Gefäfse begleitenden Lymphscheiden mit dem Eisen beladen die Organe, um in den Blutkreislauf zu gelangen. Von hier aus kommen sie in die Darmwand, aus der vielleicht sie selbst oder die von ihnen befreiten Eisenkörnchen zum gröfseren Teil ausgeschieden werden; zum kleineren Teil wird aber das Eisen in der Darmwand aufgehalten und mit dem Lymphstrom zurück zum grofsen Kreislauf gebracht. Pankreas, Haut und Speicheldrüse beteiligen sich nicht an der Ausscheidung des eingespritzten Eisens.

Für die intravenöse Darreichung wurde das in W. unl. Hämol in 0,8%iger Na_2O_2-Lsg. aufgelöst und durch Einleiten von CO_2 abgestumpft. Das im Hämol gebundene Eisen erschien nicht im Harne, sondern „verschwindet im Organismus scheinbar", wird also nach Analogie des Hämoglobins irgendwo aufgespeichert. Wochenlang mit Hämol und Hämogallol gefütterte Tiere blieben dauernd gesund; nach ihrer Tötung liefs sich weder auf makro-, noch mikroskopischem Wege eine Eisenablagerung in den einzelnen Organen nachweisen. Die Organe unterschieden sich in nichts von denen normaler Tiere, namentlich war keine Siderose der Leber vorhanden. Die im Schwefelammonium behufs Herbeiführung einer Schwärzung aufbewahrte Leber, Milz u. das Knochenmark färbten das Lösungsmittel rötlich, was bei den entsprechenden Organen normaler Tiere nicht in so starkem Mafse der Fall war. Diese rötliche Färbung stammte wohl von Parhämoglobin her, welches sich infolge der Darreichung von Hämol und Hämogallol auf synthetischem Wege reichlich gebildet hatte und sich im Ammoniumsulfid auflöste. Auch die dunkle Farbe und Konsistenz der Galle können als Beweis für die Resorbierbarkeit der Präparate gelten. Eine Abspaltung locker gebundenen Eisens, das durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar ist, kommt selbst für die im Harn und im Darm zur Ausscheidung gelangenden Anteile obiger Präparate nicht zu stande. Die letzteren sind völlig unschädlich. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat. **9**. 62—87. Lab. Prof. KOBERT.) PROSK.

E. Münzer, *Die harnstoffbildende Funktion der Leber*. Durch eine kritische Sichtung der über diese Funktion erschienenen Arbeiten und durch eigene, zum Teil mit H. WINTERBERG angestellte Unterss. über den Stickstoffwechsel bei Lebererkrankungen kommt Vf. zu dem folgenden Schlufs. Die Annahme, dafs die Leber den ganzen oder die Hauptmasse des Harnstoffs aus gewissen durch das Blut ihr zugeführten Vorstufen erzeuge, ist bisher nicht genügend bewiesen. Es wäre ebenso

möglich, daſs in jedem einzelnen Organe die Bildung von Harnstoff in einer von der Gröſse des Organes abhängenden Menge vor sich ginge. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **33**. 164—97. 16/2. [9/9. 93.] Prag. Med. Klinik. Prof. Dr. R. v. JAKSCH.)
FROMM.

O. Hinsberg und **G. Treupel**, *Über die physiologische Wirkung des p-Amidophenols und einiger Derivate desselben.* p-Amidophenol (als organisches Salz) und Acetamidophenol selbst, sowie alle diejenigen Derivate, nach deren Darreichung im Harn p-Amidophenol in einer leicht spaltbaren Verb. durch die Indolphenolreaktion nachgewiesen werden kann, wirken antipyretisch und antalgisch. Demnach scheinen diese Wirkungen vor der Bildung von p-Amidophenol oder Acetamidophenol im Organismus abzuhängen. Die Ersetzung der Wasserstoffatome von OH und NH im Acetamidophenol übt auf die physiologische Wirkung folgenden Einfluſs aus. Bei der Substitution des Hydroxylwasserstoffs liegt das Maximum der antipyretischen und antineuralgischen Wirksamkeit bei der Methylgruppe; die geringste Giftigkeit hat die Äthylgruppe. Die antipyretischen Eigenschaften nehmen mit steigender Gröſse der substituierenden Alkyle an Stärke ab. Bei der Substitution des Imidwasserstoffs allein durch die Äthylgruppe verschwinden die antipyretischen und narkotischen Eigenschaften. Methämoglobinbildung im Blute nicht nachweisbar. Im Harn keine Indophenolreaktion. Bei der Substitution des Imidwasserstoffs durch verschiedene Alkyle unter gleichzeitiger Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Äthyl liegt das Maximum der narkotischen und antineuralgischen Eigenschaften beim Methyl; das Maximum der antipyretischen Wirkung beim Methyl und Äthyl; die geringste Giftigkeit besitzt die Äthylgruppe; die narkotischen Eigenschaften nehmen vom Äthyl an mit steigender Gröſse der Alkylgruppen ab. Die Verbb., mit denen diese Versuche angestellt worden sind, sind die folgenden. *Weinsaures p-Amidophenol*, F. 216°, l. in 27 Teilen k. W.; *p-Acetamidophenol*, l. in 80 Teilen W. von 30°; *Methacetin*, $C_6H_4<^{OCH_3(p)}_{NH.CO.CH_3}$, F. 127°; *Phenacetin*, F. 135°; *p-Acetamidophenolpropyläther*, F. 122°; *Methylphenacetin*, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N<^{CH_3}_{CO.CH_3}}$, F. 41°, dargestellt aus Jodmethyl und Phenacetinnatrium. *Äthylphenacetin*, F. 38°; *Isopropylphenacetin*, farbloses Öl; *Äthylacetamidophenol*, F. 187°. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 216—50. 16/2. [19/8. 93.] Prof. BAUMANN's Lab. Pharmakol. Inst. München.)
FROMM.

Franz Hofmeister, *Über Methylierung im Tierkörper.* Die Exhalation von Menschen u. Tieren nach Telluraufnahme besitzt einen lauchartigen, widrigen Geruch, welcher nach Vf. der des *Tellurmethyls* ist. Vf. leitet die Exhalationsluft solcher Tiere durch Jodjodkaliumlösung, behandelt einen Teil der so erhaltenen Lsg. nach dem Alkalisieren mit Schwefelnatrium und erhält so den Geruch von Methylsulfid, oxydiert einen anderen Teil mit HCl und HNO_3, dampft ein, übergieſst mit konz. HCl und bringt Natriumsulfit hinzu; dabei entfärbt sich die Lsg. zuerst, bläut sich alsdann und läſst schlieſslich pulverförmiges Tellur fallen. Die Organe nehmen beim Durchströmen des tellurhaltigen Blutes Tellur auf und vermögen dasselbe unabhängig vom Leben des Organismus in Tellurmethyl überzuführen. Auch frische Organe getöteter Tiere zeigen beim Zusammenbringen mit tellurigsaurem Natrium den typischen Geruch, wenn auch in verschiedenem Grade, Blut zeigt denselben schwach oder gar nicht, Lunge und Hoden sehr stark. Entblutete Tiere und deren Organe bilden kein Tellurmethyl, was aber nicht auf die Abwesenheit des Blutes, sondern auf das Durchströmen der physiologischen Kochsalzlsg. zurückzuführen ist. Ähnliche Methylierungen sind bei Darreichung von Pyridin, bei welcher Methylpyridin auftritt, und bei Eingabe von selenigsaurem Natrium, wobei Selenmethyl gebildet wird,

beobachtet worden. Methylmerkaptan nach Eingabe von Schwefel oder Thiosulfat nachzuweisen, ist nicht gelungen. Die Promptheit, mit der die Tellurmethylbildung eintritt, veranlaßt Vf. zu dem Schluß, daß die Methylgruppe im Gewebe in einer Verb. vorliegt, welche deren sofortige Abgabe an Tellur möglich erscheinen läßt. Die Tellurverbb. werden im Gewebe zunächst reduziert und das Tellur, wenn im Überschuß vorhanden, daselbst aufgespeichert und in zweiter Phase zur Synthese verbraucht. Die *methylabspaltende Substanz* wird durch Temperaturerniedrigung nicht, wohl aber durch Temperaturerhöhung schon auf 50° für die Methylsynthese verdorben; auch durch chemische Reagenzien, destilliertes W., physiologische Kochsalzlsg., Säuren, Alkalien, Salzlsgg., Gerbsäure wird das Methylierungsvermögen aufgehoben. Eine ganze Reihe chemischer Verbb. sind zur Bildung von Tellurmethyl befähigt, aber nicht so empfindlich gegen Temperatur und Reagenzien. Es scheint, daß durch die im überlebenden Gewebe sich abspielenden Vorgänge immer neues Material für die Methylsynthese verfügbar wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 198—215. 16/2. Prag. Pharmak. Inst. d. deutschen Univ.) FROMM.

Medizinische Chemie.

A. Sacher, *Zur Kenntnis der Wirkung der Zinksalze.* Zunächst werden die Beobachtungen an Menschen u. Tieren, welche mit Zinkoxyd, Chlorid, Sulfat, Acetat, Bromid, Albuminat, Pyrophosphat (Natriumdoppelsalz), Valerianat von verschiedener Seite bisher angestellt worden sind, zusammengefaßt; es folgen eigene Versuche des Vfs. mit weinsaurem Zinkoxydnatron, mit dem Albuminat u. mit dem KOBERT'schen Zinkhämol. Auf Grund aller bisherigen Erfahrungen schließt Vf., daß das Zink im pharmakologischen Systeme neben das Kupfer zu stellen ist, und wie dieses zu den relativ wenig giftigen Metallen gehört. Es ist bei subkutaner Anwendung weniger giftig, als das Sb, Cd, Pt, Tl, Sn u. andere. Per os in den Organismus eingeführt, wird das Zink in geringen Dosen längere Zeit gut vertragen, worin es im Cu sein nächstes Analogon findet, von welchem nach LEHMANN (**91**. II. 721) 50—100 mg täglich im Laufe von 2—6 Monaten ohne jede merkliche Gesundheitsstörung von den Versuchstieren vertragen wurden. In großen Dosen innerlich gegeben, bewirkt das Zink wie das Cu und viele andere Schwermetalle Erbrechen, Durchfall u. mehr oder weniger ausgesprochene irritative Veränderung der Magenschleimhaut. Bei intravenöser Injektion wirkt es wieder analog dem Cu und im Gegensatz zu Cr, Fe, Ni, Co als Herzgift. Die Ähnlichkeit von Cu und Zn spricht sich auch darin aus, daß das Erbrechen, welches beide bei lokaler Applikation auf die Magenschleimhaut bedingen, bei ihnen auch nach Injektion nicht ätzend wirkender Doppelsalze in mäßigen Dosen ins Blut zu stande kommt, und zwar ausnahmslos beim Zink, beim Kupfer dagegen nur bisweilen. Nach intravenöser Injektion großer Dosen von Zinksalzen fehlt das Erbrechen nur deshalb, weil gleich partielle Lähmung, und zwar der betreffenden Muskeln, vielleicht auch der nervösen Zentren eintritt. Das Erbrechen nach intravenöser Injektion ist wahrscheinlich auf Ausscheidung des Zn durch die Magenschleimhaut zu beziehen. Das Gleiche läßt sich für das Nickel beweisen, welches nach subkutaner u. intravenöser Injektion regelmäßig Erbrechen verursacht.

Was die Resorbierbarkeit der Metalle in Form nichtätzender Doppelsalze vom Darmkanale aus anlangt, so muß man „fast unresorbierbare", „schwer resorbierbare" und „leicht resorbierbare" unterscheiden. Zu den „fast unresorbierbaren" rechnet KOBERT das Eisen und Mangan, zu den „schwer resorbierbaren" das Aluminium, Beryllium, Gold, Platin, Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän, Wismut und Kupfer. Vf. rechnet zu letzteren noch auf Grund seiner Unterss. das Zink. Als „leicht resorbierbar" muß man das Blei, Kadmium, Quecksilber, Thallium u. Zinn ansehen.

Bei den hier nicht aufgeführten Metallen dürfte die Frage noch nicht ganz entschieden sein.

Vf. zählt das Zink zu den „organodekursorischen Metallen". Dasselbe lagert sich nur in den Knochen ab, und auch hier in so kleinen Quantitäten, daſs eine quantitative Analyse selbst aller Knochen nur milligrammatische Mengen von Zink ergeben dürfte. Analog verhielt sich das Aluminium bei den von PLAGGE und LEBBIN (Veröff. a. d. Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1893. Heft 3) beschriebenen Untersuchungen.

Wollte man das Zink pharmakologisch nach seiner Stellung im MENDELEJEW'schen periodischen System klassifizieren, so müſste es zwischen Magnesium und Kadmium gesetzt werden, wohin es aber seinen Wirkungen nach keineswegs gehört. Weiter müſste es, da sein Atomgewicht 65 ist, stärker wirken als Kupfer, dessen Atomgewicht 63 beträgt; auch diese Voraussetzung trifft nicht zu.

Nachdem Vf. noch die therapeutische Verwendung der Zinkpräparate berührt hatte, spricht er sich über die Benutzung des Zinks als Antisepticum auf Grund der vorhandenen Litteratur etwa folgendermaſsen aus: Vor vielen Jahren hat TICHBORNE das Zinksulfit als Antisepticum zu äuſserlicher Verwendung empfohlen u. zusammen mit HEUSTON damit Verbandstoffe imprägniert. Später ist das Präparat auch zu innerlicher Verwendung bei Cholera und Typhus durch TICHBORNE gelangt. Doch scheint man dasselbe wieder verlassen zu haben. Neuerdings hat LISTER mit dem Quecksilberzinkcyanid ebenfalls Verbandstoffe hergestellt. Dieses Doppelcyanid ist in Körperflüssigkeiten viel schwerer löslich, als Sublimat und Quecksilbercyanid, beschränkt daher die Wirkung beider Metalle auf die Wunde und läſst Allgemeinvergiftungen so gut wie gar nicht zu stande kommen. Gleichzeitig soll sich die spezifisch wundheilende Wirkung des Zinks dabei in vorteilhaftester Weise geltend machen. Vom pharmakologischen Standpunkte kann gegen diese Kombination von Quecksilber und Zink nichts eingewendet werden. (Arb. Pharmak. Inst. Dorpat **9**. 88—154. Lab. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

H. Nördlinger, *Zur Anwendung von Kresollösungen für Heilzwecke.* Um die Kresole l. zu machen, hat man sie einmal mit Schwefelsäure vermischt, alsdann mit konz. Lsgg. von Alkalisalzen (Seifen) oder Alkaliphenolaten. Mit Ausnahme des Solveols und der Kresolseifenlsgg. wird man alle anderen Präparate von ihrer therapeutischen Verwendung ausschlieſsen, da sie Eigenschaften besitzen, welche diesen Zweck beeinträchtigen. So geben sie beim Verd. mit kalkhaltigem W. Trübungen, sie werden durch saure Fll. zersetzt und scheiden schon beim Verd. mit W. freies ätzendes Alkali aus. Aus diesem Grunde wird man zu den freien, unvermischten Kresolen greifen müssen. Vf. führt als Beleg hierfür die Arbeiten von GRUBER (**93**. II. 874) u. von SCHEURLEN (**93**. II. 869 u. **94**. I. 522) an. Das Trikresol (S. 221) hält Vf. nicht für ein reines Kresolgemisch, dasselbe enthält vielmehr bedeutende Mengen von Phenol; er zieht sein in den Handel gebrachtes *Kresolum pur. liquef.* NÖRDLINGER vor. Dieses ist das Hydrat des o-Orthokresols, $C_6H_4.CH_3OH + H_2O$, das zum reinen o-Kresol im gleichen Verhältnisse steht, wie das kryst. Phenol zur Acid. carbol. liquef. Das o-Kresol ist leichter l., als die beiden anderen Kresole, weniger ätzend und giftig, als diese, leichter darstellbar und daher billiger. Das Kresolum liquef. ist eine wasserhelle Fl., D. 1,06, in A. und Ä. ll., in 33 W. l. Mit NH_3 versetzt, giebt es beim Stehen ein bläuliche Lsg., die nach einigen Tagen intensiv indigoblau wird, p-Kresol giebt mit NH_3 eine weingelbe Lsg., käufliches m-Kresol nur eine bläuliche Lsg. Man wendet es in $^1/_4$—1%ig. Lsg. an, die ebenso wirken sollen, wie 2—5%ig. Carbollsgg. (Apoth.-Ztg. **9**. 149—51.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Reuben Haines, *Ein bemerkenswertes Wasser aus einem artesischen Brunnen.* Der Brunnen befindet sich im südlichen Alabama, 300 Yards vom Mobile River entfernt, und hat eine Tiefe von 685 Fuſs; das W. steigt 50 Fuſs über die Erdoberfläche. Der Brunnen ist mit eisernen Röhren ausgekleidet. Bemerkenswert ist eine tiefbraune Farbe des W., ein unangenehmer Geruch, wie von moderndem Holz, ein unangenehmer, salziger und fauliger Geschmack und sehr hoher Gehalt an freiem und Albuminoidammoniak und an Chlor. Eine Probe enthielt in 100 000 Teilen 0,69 Tle. freies NH_3, 0,0740 Tle. Albuminoid-NH_3, 0,04 Tle. Nitratstickstoff, 99,8 Tle. Chlor, 206 Tle. Gesamtrückstand und verbrauchte 1,0892 Tle. Sauerstoff. Nitrite waren nicht vorhanden, das W. war durch Natriumcarbonat stark alkalisch u. schied beim Ansäuern und Erwärmen die organische Substanz in Form hellfarbiger Flocken aus, die sich in Alkalien wieder lösten. Zahlreiche gewimperte Infusorien, vorzugsweise Paramaecia, fanden sich in dem W. Das ungewöhnliche Vorkommen so vieler organischer Substanzen in dem W. eines artesischen Brunnens ist vermutlich darauf zurückzuführen, daſs das W. durch vegetabilische Substanz aus einem Torfmoor verunreinigt ist, das sich mehrere 100 Fuſs unter der Oberfläche befindet. Die groſse Menge des NH_3 rührt vielleicht von den Überresten mariner Fische u. anderer Tiere her, die durch die konservierende Wirkung des Torfs vor der völligen Zerstörung bewahrt blieben; dafür spricht auch die leichte Abspaltbarkeit des Albuminoid-NH_3, das rasche Faulen des W. und der Umstand, daſs mit dem W. oft Knochen und Muschelschalen ausgeworfen werden. Der Salzgehalt des W. deutet auf die auch sonst bewiesene Nachbarschaft unterirdischer Salzlager; ein Zusammenhang mit der See ist wegen des hohen Druckes, unter dem das W. ausströmt und wegen der von der Zus. der festen Bestandteile des Seewassers gänzlich verschiedenen Zusammensetzung der Mineralbestandteile ausgeschlossen. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. [16/1.*] Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Hugo Nördlinger, *Über eine einfache Methode zur Wahrnehmung von fäkalischen Verunreinigungen des Trinkwassers.* Durch Benutzung von *Saprol* als Desinfiziens für Abtrittgruben erlangen Brunnen, welche durch Zuflüsse aus den Latrinen verunreinigt werden, einen deutlich wahrnehmbaren Saprolgeschmack. Das Saprol kann deshalb geradezu als Indikator für Verunreinigung von Brunnen durch undichte Gruben dienen. Zu den Verss. diente gewöhnliches Handels-Saprol mit 40% Saprolgehalt. Noch in einer Verd. von 1 : 2 000 000 war Saprol deutlich zu schmecken. Die Grenze der Geschmackswahrnehmung verschiedener Substanzen ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Wss. Lsg. von	Konz.	Verhalten
Rohrzucker .	1 : 100	Durch den Geschmack nicht mehr wahrnehmbar
NaCl	1 : 426	„ „ „ noch eben „
HCl	1 : 10 000	„ „ „ „ „ „
Saccharin . .	1 : 1 00 000	„ „ „ „ „ „
Strychnin . .	1 : 2 00 000	„ „ „ „ „ „
Saprol . . .	1 : 1—2 000 000	„ „ „ „ „ „

Gieſst man die für eine Woche ausreichende Menge Saprol in die geleerte Latrine und setzt allwöchentlich die gleiche Menge zu, so steigt es mit dem Grubeninhalt in die Höhe und gelangt mit Grubenabflüssen in undichte Brunnen, in deren W. es

durch den Geschmack erkannt wird und als Indikator für fäkale Verunreinigungen dienen kann. (Pharm. Centr.-H. **35**. 109—11.) HEFELMANN.

Reuben Haines, *Untersuchung von Quellwässern in Fairmount Park.* Die Untersuchungsresultate der stark infizierten Quellwässer haben nur lokales Interesse. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. [16/1.*] Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Janke, *Prüfung von Nahrungsmitteln.* (Jahresber. d. Staatslab. in Bremen.) *Milch.* Mittlere Zus.:

	D^{15}.	Volumproz. Rahm	Fett	Trocken-substanz
1890 Marktmilch	1,0308	7,87	2,82	11,66
1890 Stallprobenmilch . .	1,0295	8,07	2,74	11,61
1890 Mittel aller Proben .	1,0301	7,97	2,78	11,67
1891 Marktmilch	1,0301	7,26	2,81	11,58
1891 Stallprobenmilch . .	1,0299	7,72	2,78	11,55
1891 Mittel aller Proben .	1,0300	7,49	2,80	11,57
1892 Marktmilch	1,0298	7,41	2,82	11,69
1892 Stallprobenmilch . .	1,0298	7,36	2,71	11,47
1892 Mittel aller Proben .	1,0298	7,39	2,77	11,58

Stallproben wurden auf 364 Marktproben nur 43 untersucht.

Fleischwaren. Würste enthielten wenig Mehl. Schweinefleisch war tuberkulös. Würste waren aus Pferdefleisch hergestellt. Speck enthielt Trichinen. JOHNSTON's Fluid Beef entsprach nicht den Anforderungen der Ph. G. II. Wurst war mit Karminrot gefärbt. — *Butter.* Fälschungen mit Margarine und durch Ranzigkeit verdorbene Proben wurden selten beobachtet. Margarine war von normaler Beschaffenheit. — *Schweinefett:* in vielen Fällen verfälscht. — *Rahmkäse* enthielt 14,75 bis 44,25% Wasser, 8,82—30,57% Fett, 4,52—6,44% Asche und 1,63—3,41% NaCl. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 93—94. Bremen.) HEFELMANN.

Joseph Okulitsch, *Zur Frage über die spezifische Gewichtsbestimmung gerommener Milch.* Vf. hat das von WEIBULL (S. 116) vorgeschlagene Verfahren nachgeprüft. Er erhielt nach letzterem eine Differenz von 0,001 81, gegenüber D. der frischen Milch, welche gröfser ist, als die von WEIBULL festgestellte Abweichung. Die Ursache liegt in der Gewichtsabnahme, welche die Milch bei der Säuerung dadurch erleidet, dafs gasförmige Zersetzungsprodd. entstehen. Wie Verss. bewiesen, ist die Trockensubstanz an der Zers. in hervorragendem Mafse beteiligt; dieselbe verminderte sich bei 4-tägiger Säuerungsdauer um 0,37%, bei 6-tägiger um 0,608%, bei 14-tägiger Dauer um 2,913% gegenüber der frischen Mich. (Milch-Ztg. **23**. 84. Agrik.-chem. Lab. Polytechn. Zürich.) PROSKAUER.

du Roi, *Bericht über Untersuchungen und Versuche betreffend den Wassergehalt der Butter.* Bei 59 Proben von den aus Genossenschaftsmolkereien stammenden Butterproben wurden 14%W. als höchster Gehalt gefunden; das Mittel dieser Proben betrug 12,31% W. Die Butter der Gutsmolkereien (16 Proben) zeigte 15,12% als höchsten Gehalt, 13,36% als mittleren Durchschnittsgehalt. Die Bauernbutter (25 Proben) bewegte sich in ihrem Wassergehalt von 9,43—17,24%. In allen Fällen, wo 15% W. vorhanden waren, war irgend ein Fehler oder Versehen bei der Produktion nachzuweisen. Das Mittel sämtlicher 100 Proben betrug 12,56% W. Als Normalgrenze für den Wassergehalt schlägt Vf. 16% vor. Versuche, in wieweit die Technik der Butterbereitung mit dem Wassergehalt zusammenhängt, zeigten, dafs selbst unter

ungünstigsten Verhältnissen 15% nicht überschritten wurden. Als Mittel, den Wassergehalt infolge von Produktionsfehlern zu verringern, eignet sich das Überbrausen der Butter mit kaltem W.; auch führten Kühlvorrichtungen Erfolge herbei. Gesalzene Butter enthielt 1% W. mehr, als die nicht gesalzene Butter, aus gleichem Material und von gleicher Verarbeitung herstammend. (Milch-Ztg. **23**. 116—117. [20/2.*] Generalvers. Milchwirt.-Ver.) PROSKAUER.

Erich Klusemann, *Die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der aus den grofsen und den kleinen Fettkügelchen der Kuhmilch gewonnenen Butter.* Die Gröfse der Fettkügelchen hat Einfluſs auf die Beschaffenheit der Butter. Das aus den grofsen Kügelchen erzeugte Fett hat eine intensiv gelbe Farbe, eine bedeutende Festigkeit und guten Geschmack. Die aus kleineren Fettkügelchen dargestellte Butter hat dagegen eine weifse Farbe, geringere Konsistenz und minder guten Geschmack. Je reicher eine Milch prozentisch an grofsen Fettkügelchen ist, um so leichter läfst sie sich entrahmen, und um so schneller kann solcher Rahm verbuttert werden. Mithin genügt zur Entrahmung einer Milch mit vielen grofsen Fettkügelchen eine niedrigere Temperatur u. geringere Zentrifugalkraft, als zur Entrahmung einer Milch mit wenig grofsen Fettkügelchen. Auch der Schmelz- und Erstarrungspunkt ist bei Butterfett aus grofsen Fettkügelchen niedriger, als bei Butterfett aus kleinen Fettkügelchen. Ebenso scheint mit der Zunahme der Zahl der grofsen Fettkügelchen eine, wenn auch nicht genau umgekehrt proportionale, so doch nachweisbare Abnahme der Menge der wasserunlöslichen Fettsäuren einzutreten, oder, was dasselbe ist, mit der Menge der kleinen Fettkügelchen steigt die Menge der in W. unl. Fettsäuren. Je gröfser nun aber die Menge der in W. unlöslichen Fettsäuren ist, um so höher ist auch der Schmelz- und Erstarrungspunkt dieser Fettsäuren, d. h. um so höher deren Gehalt an Stearin und Palmitin, um so niedriger der Gehalt an Oleïn.

Im Gegensatze zu den in W. unl. Fettsäuren ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren um so gröfser, je mehr grofse Fettkügelchen in der Milch enthalten sind. Doch erfährt dieses Verhalten durch verschiedene Einflüsse, die mit dem Laktationsstadium im Zusammenhange stehen, Abänderungen. Ähnlich wie der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren stellt sich die Menge des Oleïns im Verhältnis zu den grofsen Fettkügelchen, d. h. der Oleïngehalt wächst meist mit deren vermehrtem Auftreten. Dementsprechend hat Vf. gefunden, dafs sich die den Oleïngehalt angebende Jodzahl annähernd in derselben Höhe hält, wie die den Gehalt der flüchtigen Fettsäuren angebende Sättigungsziffer. Das D. des aus vorzugsweise grofsen Fettkügelchen erzeugten Butterfettes ist geringer, als das D. des Fettes aus kleinen Kügelchen. Die Dauer und die verschiedenen Stadien der Laktationsperiode beeinflussen sowohl den Gehalt an flüchtigen, als auch an wasserunlöslichen Fettsäuren. (Inaug. Diss. Leipzig 1893. 1—58.) SACHSSE.

Valerian von Klecki, *Untersuchungen über das Ranzigwerden und die Säurezahl der Butter.* Die vorliegende Broschüre beschäftigt sich mit dem Einflusse des Lichtes, der Luft und der Bakterien auf das Ranzigwerden der Butter. Ohne auf den historischen Teil der Unters., sowie die Arbeitsmethode hier eingehen zu können, seien nur die Hauptresultate nach dem Resumé des Vfs. gegeben.

1. Die Ranzidität der Butter läfst sich zwar nicht ohne weiteres mit Hilfe der Bestimmung der Acidität messen, wohl aber wächst die Acidität stetig mit der Zeit, und zwar bei Einw. von Wärme oder Sonnenlicht langsamer als unter gewöhnlichen Umständen. Durch Sonnenlicht werden die Bakterien getötet, durch Wärme werden sie in ihrer Säureproduktion gehemmt. Eine im Sonnenlichte oder in der Wärme aufbewahrte Butter kann „ranzig" sein, ohne „sauer" zu sein. Es läfst sich danach aus der Säurezahl nur dann auf die Ranzidität der Butter schliefsen, wenn die Art ihrer Aufbewahrung bekannt ist. — 2. Bei der Säuerung der Butter spielen die Bakterien

die wichtigste Rolle; die Oxydation des Butterfettes kommt hierbei in weit geringerem Maſse in Betracht. — 3. Die in der Butter vorkommenden Bakterien sind vorzugsweise fakultativ anaërob und vertragen Lichtabschluſs. — 4. Eiskälte und Bruttemperatur hemmen die Bakterien in der Säureproduktion. — 5. Fluorkali (4%) unterdrückt die säurebildenden Bakterien vollständig. Die Butter bewahrt Aroma, Geschmack nnd Konsistenz. Als Konservierungsmittel sind Fluorsalze wegen ihrer Giftigkeit jedoch nicht verwendbar. — 6. Dem Kochsalz ist eine gärungshemmende Wirkung auf die Bakterien der Butter zuzuschreiben. — 7. Der Caseïngehalt der Butter übt wenig Einfluſs auf die Säuerung aus. — 8. Die Bakterien sterben ab, nachdem sie ein bestimmtes Quantum Säure in der Butter erzeugt haben. Aus diesem Grunde vermehrt sich der Säuregehalt einer Butter von einem bestimmten Zeitpunkte ab nicht mehr. Dieses Maximum an Säure beläuft sich auf etwa 17—18 Ranziditätsgrade. — 9. Licht bei Luftabschluſs und Luft bei Lichtabschluſs haben auf die Säuerung der Bakterien gleiche Wirkung; in beiden Fällen bildet sich (wie RITSERT nachgewiesen hat) im Butterfette keine Säure, und daher finden wir in der Butter nur so viel Säure, als durch die Bakterien erzeugt werden konnte. — 10. Eiskälte wirkt auf die Butter bei Lichtmangel in ungefähr demselben Grade gärungshemmend, wie Kochsalz bei Lichtzutritt. — 11. Das zur Säurebestimmung in der Butter übliche Verf. ist sehr mangelhaft; sollen richtige Resultate nach dieser Methode erzielt werden so muſs der Absorption der Kohlensäure der Luft Rechnung getragen werden.

Zum Schluſs beschreibt Vf. fünf anaërobe Bakterienformen aus ranziger Butter, deren Reinkultur ihm nach dem KOCH'schen Plattenkulturverfahren gelungen ist. (Leipzig. 1894. Verl. von TH. STAUFFER. 66 S.) MEYER.

Carlo Besana, *Die Grünfärbung lombardischer Käse.* Vf. hat vor einigen Jahren (**88**. 936) gezeigt, daſs diese Grünfärbung durch die Benutzung kupferner Gefäſse zum Aufrahmen der Milch bewirkt wird. Er hat sich damals für die Ersetzung der kupfernen Gefäſse durch verzinnte Eisengefäſse verwandt und teilt nun Erfahrungen aus der Praxis mit, die seither in bezug auf diesen Vorschlag gewonnen worden sind. (Staz. sperim. agric. ital. **25**. 275—79.) SACHSSE.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke, F. Butter und **M. Scholtz**, *Fälschungen in Deutschland* (Forts. v. S. 478). *Milch.* Die üblichen Verfälschungen werden registriert. Das ungenaue MARCHAND'sche Verf. der Fettbestimmung haben Vfl. verlassen und arbeiten nun ausschlieſslich nach SOXHLET's aräometrischem Verfahren. Des näheren wird das Breslauer Milchregulativ erläutert und im Anschluſs daran das Dresdener Milchregulativ besprochen, das nach HEFELMANN gewisse Härten aufweist. (Rev. intern. falsific. **7**. 91—93. Breslau. Städt. Untersuchungsamt.) HEFELMANN.

Julien Delaite, *Fälschungen in Belgien.* (Schluſs v. S. 479.) *Mehl.* Fälschungen wurden nicht beobachtet, wohl aber zu hohe Säuregrade infolge von Glutenzers. — *Buchweizenmehl* war mit Reis- und Maismehl verfälscht. — *Tapioka* erwies sich als Kunstprodukt, aus Kartoffelmehl hergestellt. — *Erbsenmehl* enthielt Arrowroot. — *Genièvre* ergab selten über 40% A., in 2 Fällen 0,2 und 0,19% Fuselöl, für das als Maximum 0,3% zugelassen werden. — *Speiseöle.* Olivenöle waren fast durchweg mit Baumwollsamenöl, auch mit Mohnöl verfälscht. — *Milch*, die üblichen Verfälschungen. Milch soll wenigstens 11,5% Trockensubstanz zeigen. — *Brot.* Schnell schimmelndes Brot war durch einen Micrococcus infiziert. — *Fruchtsirup*, häufig künstlich gefärbt. Unschädliche Färbungsmittel werden nicht beanstandet. — *Wein* und *Likör* waren mit Salicylsäure konserviert. — *Essig* enthielt nur 2,1 und 2,46% Essigsäure, war jedoch stets frei von Mineralsäuren. — *Siphonköpfe* zeigten 31,38 und 44,07% Pb. (Rev. intern. falsific. **7**. 95—98. Zürich. Städt. Lab.) HEFELMANN.

L. Murga, *Fälschungen in Spanien. Spirituosen* enthielten zu wenig A. u. viel Fuselöl. Künstliche Essenzen aus Industrieprodukten werden vielfach zur B. der Spirituosen verwendet u. von nicht deklariert. — *Spanische Olivenöle* sind M. von scharfem Geschmack und trüber, dunkler Farbe. — *Milch* war wie üblich fälscht. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 98—99. Sevilla.) HEFELMA.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in Holland.* Eine mit W. verfälschte M. zeigte bei falscher Probeentnahme D^{15}. 1,018, 7,97% Trockensubstanz, 3,42% F. 0,29% Asche. (Rev. intern. falsific. **7**. 100. Amsterdam.) HEFELMA.

P. Kulisch, *Obstanalysen.* Die untersuchten Früchte entstammten den G. der Geisenheimer Lehranstalt aus dem Jahre 1893. Bei den Beerenobstsorten w. die ganzen Beeren einschließlich der Kerne und Schalen, beim Stein- und Ker. das Fruchtfleisch mit der Schale, aber ohne Kern, untersucht.

	100 g Fruchtfleisch enthalten Gramme					
	Wasser	Invert-zucker	Rohr-zucker	Säure als Äpfel-säure	Stick-stoff	A.
Erdbeere Roi d'Yvetot . .	86,5	7,16	—	1,56	0,166	0.
Große, braunrote Knorpel-kirsche	85,5	11,99	0,46	0,51	0,201	0.
Bettenburger Glaskirsche. .	78,6	15,38	—	0,99	0,182	0.
Weiße holländische Johannis-beere	82,4	6,06	—	1,70	0,250	0.
Große rote Kirschjohannis-beere	85,3	5,75	—	2,15	0,231	0.
Schwarze Johannisbeere . .	79,0	9,45	—	3,61	—	0.
Gartenbrombeeren, gemischt	84,9	6,46	0,48	1,35	0,259	0.
Himbeere Hornet	82,0	7,60	0,95	1,73	0,263	0.
Heidelbeere	86,6	6,28	—	1,09	0,133	0.
Stachelbeere Ballon. . . .	84,7	7,31	—	1,44	0,142	0.
Stachelbeere, MAURER's Sämling	85,1	7,67	—	1,76	0,141	0.
Große frühe Aprikose. . .	89,0	1,79	4,30	1,23	0,104	0.
Amsden-Pfirsich	88,7	2,05	5,52	0,52	0,177	0.
Pfirsich, Schöne von Doué .	89,1	2,14	5,72	0,50	0,130	0.
Pflaume Kirke	83,4	9,42	2,67	1,04	0,102	0.
Große grüne Reineclaude .	85,1	5,54	4,81	1,29	0,120	0.
Herrenhäuser Mirabelle . .	84,3	6,97	4,65	0,60	0,127	0.
Italienische Zwetsche . . .	83,4	5,88	5,73	1,16	0,138	0.
Römische Schmalzbirne . .	84,6	6,85	1,40	0,21	0,086	0.
Roter Astrachanapfel . . .	88,7	6,84	1,62	0,61	0,055	0.
Sommer-Nelkenapfel . . .	89,0	8,77	0,88	0,48	0,070	0.

Der zum Teil recht hohe Gehalt der Früchte an Säure erklärt sich aus d. Umstande, daß die Früchte unmittelbar nach der Ernte zur Analyse kamen, o. daß sie nachreifen konnten, wobei sich meist die Säure vermindert, der Zucker v. mehrt. Von den Aschenbestandteilen wurden Kali, Kalk, Magnesia und Phosph. säure bestimmt. (Z. angew. Ch. 1894. 148—53. 1/3. Geisenheim. Versuchsstati. BODLÄNDER.

Pharmazeutische Chemie.

Arved Blomquist, *Eine Methode zur Wiedergewinnung des Wismuts a. Fällungs- und Waschflüssigkeiten bei der Bereitung von Bismut. subnitric.* Nach dies.

Verf. wird das Wismut durch einen nicht zu grofsen Überschufs von rauchender Salzsäure als Oxychlorid gefällt, letzteres ausgewaschen und mit Eisen oder Zink u. Salzsäure reduziert. Das ausgewaschene Metall wird getrocknet u., mit pulverisiertem Harz gemengt, in eiserner Pfanne geschmolzen. Der Zusatz von Harz bezweckt die Reduzierung etwa noch unzersetzten Oxychlorids, sowie ein leichteres Zusammenfliefsen des Metalles. Zur Entfernung der letzten Spuren Chlor wird noch einmal mit Kalihydrat geschmolzen. Nach diesem Verf. wird chemisch reines Bi erhalten, falls das verarbeitete Metall frei von Silber war. Aus den nach Verarbeitung von 10 kg Wismut resultierenden Mutterlaugen wurde etwas über 1 kg Metall wiedergewonnen. Die Kosten stellen sich billiger, als bei dem sonst üblichen Verf. (1 Mark bis 1 Mark 20 Pfg. für 1 kg regeneriertes Bi). (Pharm. Ztg. **39**. 107. 10/2. Nach Nord. Farm. Tidskr. Stockholm.) MEYER.

F. Evers, *Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen.* Vf. beschreibt ein Verf., durch das man ähnliche zuckerarme Eisensaccharate, wie sie SCHMIDT (**88**. 723) beschrieben hat, mit annähernd konstantem Eisengehalte und alkalifrei darstellen kann. Die Verb. stellt ein krystallinisches, rotbraunes Pulver dar mit 48,99 und 47,93% Eisen. Das zuckerarme Eisensaccharat ist in mäfsig konz. Zuckerlsg. fast vollständig löslich. Beim Eindampfen der Lsg. erhält man eine braune, amorphe M., die beim Aufbewahren ihre Löslichkeit nicht verliert. In ähnlicher Weise wie dieses Saccharat erhält man auch ein in W. unl. Eisenmaltosat, das sich in Maltose leicht u. völlig klar auflöst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 474—75. 5/3. [19/2.*].) SACHSSE.

J. E. de Vrij, *Bereitung von gerbsaurem Chinin.* Um reines in verd. Salzs. l. gerbs. Chinin zu erhalten, verfährt Vf. jetzt folgendermafsen: 4 g reines Chinin und 16 g reines Tannin werden in einem Mörser mit 8 ccm A. gut durchgeknetet. Man erhält plötzlich eine pillenartige Masse, welche man zu dünnen Platten ausrollt, an der Luft trocknen läfst und dann zu einem feinen Pulver verreibt. Dasselbe ist hellgelb und in verd. Salzs. vollkommen l. Vf. machte ferner die Wahrnehmung, dafs das nach der (holländischen) Pharmakopöe bereitete gerbs. Chinin zwei verschiedene Salze enthält. Das schwerer l. enthält 43 Teile Chinin u. 57 Teile Gerbs. Ein nach diesen Verhältnissen unter Anwendung der neuen Methode bereitetes gerbs. Chinin ist das höchstprozentige Präparat, welches man bereiten kann. Wendet man noch mehr Chinin an, so bleibt der Überschufs unverbunden und wird durch A. dem Präparat wieder entzogen. Das hochprozentige Präparat ist fast weifs, l. sich in h. A. auf und kryst. beim Erkalten unverändert wieder aus. Es ist auch vollkommen l. in verd. Salzs., erfordert aber davon etwas mehr als das gewöhnliche gerbs. Chinin. (1 g in 7 ccm W. + 3 ccm Norm. Salzs.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 33—37. 16/2. [12/2.] 's Gravenhage.) MUHLERT.

P. Chiappe, *Darstellung des eisenhaltigen Leberthrans.* Vf. stellt durch Verseifen des Leberthrans eine Seife dar, die er dann mit Ferrosulfat zers. Das Prod. ist grünlichweifs und sehr leicht oxydierbar, es mufs daher schnell ausgewaschen u. getrocknet werden. Man bringt dies dann in Leberthran, den man eisenhaltig machen will, worin es sich schnell auflöst. (L'Orosi **16**. 401—2. Dezember 1893.) SACHSSE.

Felix Goldmann, *Dimethylpiperazinum tartaricum (Lycetol).* Das Dimethylpiperazin ist gleich dem Piperazin ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harnsäure, und dieser Umstand gab zur pharmakologischen Prüfung Veranlassung. Das weinsaure Salz ist dasjenige Produkt, das die Farbenfabriken vormals FRIEDR. BAYER und Co. in Elberfeld auf Grund der von WITTZACK damit erzielten therapeutischen Erfolge unter dem Namen Lycetol in den Handel bringen. Man erhält es leicht aus der Base u. der berechneten Menge Weinsäure. Aus der wss. konz. Lsg. krystallisiert das Salz in schönen Krystallen mit Krystallwasser, als Lycetol ist das Salz wasserfrei

und bildet ein kleinkörniges Pulver, das bei 243° schm. Es ist in W. ll., w
hygroskopisch und kann daher in Pulvern dosiert verabreicht und in angebroch
Gläsern aufbewahrt werden; es besitzt einen säuerlichen Geschmack, der nach Z
von wenig Zucker als angenehm limonadenartig bezeichnet werden kann. Das Ly
wird vom Organismus in seine Komponenten gespalten und bei der Wi
spielen beide eine bestimmte Rolle. Das Dimethylpiperazin bildet mit Harn
ein ll. Salz, und die Weinsäure verbrennt im Organismus zu CO_2 und macht
Blut alkalischer. Ist dann EBSTEIN's Theorie richtig, dafs im allgemeinen die H
säurebildung bei Gicht keine Vermehrung erfährt, sondern dafs nur das Blut
Gichtkranken eine wenig ausgesprochene alkal. Rk. hat, und daher auch we
fähig ist, Harnsäure oder ihre Salze in Lsg. zu halten, so mufs theoretisch
Lycetol bei der Harnsäurediathese einen günstigen Einfluſs ausüben, was in der
sich bestätigte. Hierzu tritt noch die relativ starke diuretische Wirkung des Ly
eine Eigenschaft, welche die Ausscheidung der Urate begünstigt. (Pharm.
39. 116. 14/2.) SACHS

Arnold Voswinkel, *Über „Liquor Ammonii ergotinici"*. Vf. hatte fr
darauf hingewiesen, dafs die Ergotinsäure WENTZELL, das Skleromucin u. die Sklero
säure DRAGENDORFF, sowie die Ergotinsäure KOBERT als Hemicellulosen anzus
sind, welche bei der Hydrolyse Mannose liefern (**91**. II. 766). Sobald die genan
Präparate mit A. und HCl rein dargestellt sind, wird ihnen die konvulsivische
gangränöse Wirkung, sowie diejenige einer tetanischen Uteruskontraktion genommen.
hat versucht, Spaltungsprodukte aus dem Mutterkorn zu erhalten, welchen einer
die spezifisch guten Wirkungen desselben zu eigen, und welche andererseits
für die Praxis durch Haltbarkeit und konstante Wirkung ausgezeichnet sind.
solches Präparat ist der Liquor Ammonii ergotinici. Obgleich die Ergotinsäure
Kohlehydrat ist, wurde die Bezeichnung „Ergotinsäure" beibehalten, um auf das Er
hinzudeuten. Der Liquor ist eine schwach braun gefärbte Fl., welche in 1 ccm 0
Ammonium ergotinic. enthält oder 3 g Mutterkorn entspricht.

Das Spaltungsprod. stellt eine nicht krystall. Säure dar, die durch Einw. wa
entziehender Agenzien auf die im W. l. Bestandteile des Mutterkorns — nach
fernung der Kohlehydrate — gewonnen wird. Das Ca-Salz der Säure krystallisier
kleinen Nadeln, ist aber in wss. Lsg. nicht haltbar. Diesem Übelstande ist d
Umsetzung in das Ammoniumsalz abgeholfen worden; letzteres ist stark hygrosko
und daher schwer krystallisierbar. Nach Verss., welche von GOTTSCHALK ange
worden sind, wirkt das Präparat erst in viel gröfseren Dosen toxisch, als das offizi
Ergotin, während es die physiologisch gewünschte Wirkung noch besitzt. (Ph
Ztg. **39**. 100—1. 7/2.) PROSKAUER

G. Kottmeyer, *Zusammensetzung von Hommel's „Hämatogen"*. (Haemoglobi
depurat. sterilisat. liquidum.) Das Präparat stellt eine dunkelbraunrote, etwas d
liche, nicht völlig klare, schwach aromatisch riechende, neutrale Fl. von D^{15}. 1,
dar, die nicht unangenehm schmeckt. Sie ist in verschlossener Flasche an ei
kühlen Orte lange haltbar, während sie bei Zimmertemperatur in zeitweise geöffn
Flasche in 10—12 Tagen einen unangenehmen Geruch und Geschmack annim
Beim Erhitzen oder auf Zusatz verd. H_2SO_4 tritt Gerinnung ein. Die Fl. ent
Hämoglobin. Die Asche enthält neben geringen Mengen von Fe und Spuren
Mn noch K_2O, Na_2O, CaO, SO_3, P_2O_5, CO_2 und Cl-Zus.:

	I.	II.
Hämoglobin + Eiweifs . . .	14,60%	14,34%
Glycerin	22,50 „	25,00 „
Alkohol	3,96 „	3,20 „

	I.	II.
Asche	0,80 „	0,77 „
Fe	0,05 „	0,06 „
Mn	min. Spur	min. Spur.

Der Fe-Gehalt entspricht ungefähr jenem des Blutes. Nimmt man das ganze Eiweifskoagulum als aus Hämoglobin bestehend an, so enthielte letzteres nur 0,35 bis 0,4% Fe, während reines Hämoglobin 0,4—0,6% Fe enthält. Das Hämoglobin enthält somit noch geringe Mengen anderer Eiweifsstoffe. (Pharm. Post **27**. 44—45.)
HEFELMANN.

A. Petit und **M. Polonowski**, *Chloralose*. HEFFTER hat zuerst (**89**. I. 784) durch Einw. von wasserfreiem Chloral auf Glykose zwei Produkte von gleicher Zus. erhalten, und HANRIOT und RICHET haben später (**93**. I. 434) die Unters. der Substanz weiter geführt und den Namen *Chloralose* für dasjenige Produkt eingeführt, das mit ausgezeichneten hypnotischen Eigenschaften begabt ist. Vff., die sich mit der industriellen Herstellung der Chloralose beschäftigten, sind zu zum Teil von den Resultaten ihrer Vorgänger etwas abweichenden Resultaten gelangt.

Das Drehungsvermögen der α-Chloralose in 5%iger Lsg. ist in alkoh. Lsg. für $[\alpha]_D = +19{,}4°$, in verd. Kalilsg. $+15°$. Das Drehungsvermögen der β-Chloralose konnte wegen deren schwacher Löslichkeit nicht bestimmt werden. Beide Chloralosen reduzieren FEHLING'sche Lsg., und zwar schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Beide Chloralosen lösen sich ferner leicht in Alkalien, namentlich die α-Chloralose, beim Erhitzen tritt Zers. ein. Auch Säuren spalten die Chloralose fast glatt in Chloral und in Glykose. Dasselbe erfolgt auch, nur langsamer, beim Kochen mit W. Vff. stellen zuletzt noch Betrachtungen über die Konstitutionsformel der Chloralose an. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 125—33. 20/2.) SACHSSE.

H. Ost, *Künstliche Herstellung kohlenstoffhaltiger Arzneimittel*. Bei dem Studium der Konstitution der natürlichen Alkaloide wurden die ersten Erfolge in der Reihe der Derivate der einfachsten Base, des Piperidins, erhalten. Von der Synthese des *Piperidins* durch LADENBURG führte der erste Schritt zu derjenigen des *Coniins*. Diesem nahe steht das *Tropin*, welches aus dem *Atropin* gewonnen wird, u. in dieses durch Erhitzung mit Tropasäure u. verd. HCl zurückverwandelt werden kann. Das Tropin selbst ist synthetisch noch nicht gewonnen worden. Eine Tropincarbonsäure ist das *Ecgonin*, welches durch Spaltung des *Cocaïns* gewonnen wird und in seinen benzoylierten Methylester, das Cocaïn, übergeführt werden kann. Diese Synthese hat praktische Bedeutung, weil in den sirupösen Mutterlaugen der Cocaïnextraktion noch erhebliche Mengen Ecgonin enthalten sind. Die Synthese des Ecgonins ist noch nicht gelungen. Sie würde gleichzeitig mit der des Tropins bewerkstelligt werden. Auch *Hyoscyamin* ist ein Tropinderivat und steht zu dem optisch inaktiven Atropin etwa in der Beziehung der Linksweinsäure zur Traubensäure. Tropin ist in seine aktiven Komponenten noch nicht zerlegt, wohl aber Tropasäure. Hyoscyamin ist wahrscheinlich aus Linkstropasäure und Linkstropin zusammengesetzt. Ähnliches gilt vom Cocaïn. Man kann das gewöhnliche linksdrehende Ecgonin in ein rechtsdrehendes Derivat verwandeln und daraus ein Rechtscocaïn bereiten, welches als Anästhetikum rascher wirkt, aber mehr reizt, als das natürliche Cocaïn. Andere Ecgoninderivate sind aus den Javacocablättern bereitet und physiologisch untersucht worden, wie Zinnamyl- und Truxillcocaïne, die statt des Benzoyls die Radikale der Zimmtsäure und Truxillsäuren enthalten, sowie ein Benzoylderivat des dem Tropin isomeren Pseudotropins.

Wie der Wunsch, Indigo künstlich darzustellen, zur Auffindung der Anilinfarbstoffe führte, so haben die Bemühungen, das Chinin synthetisch darzustellen, zur Gewinnung anderer, dem Chinin ebenbürtiger Fiebermittel geführt. Da das

Spaltungsprod. des Chinins, das Chinolin, wenn auch nur schwache antipyretische Wirkungen besitzt, so wurden dessen Derivate physiologisch untersucht u. im *Kaïrin* (o-Oxytetrahydrochinolinchlorhydrat), *Kaïrolin* (Tetrahydroäthylchinolin) und *Thallin* (Tetrahydro-p-methoxychinolin) wurden sehr wirksame antipyretische Mittel entdeckt, deren Anwendung aber jetzt aufgegeben ist, weil sie zu brüsk wirken u. der starken Temperaturherabsetzung als Rk. eine schnelle Steigerung derselben folgt. Auch das *Antipyrin* wurde anfänglich als Abkömmling des Chinolins betrachtet, wird aber heute als Phenyldimethylpyrazolon angesehen. Die Darst. des Antipyrins ist noch im Alleinbesitz der Höchster Farbwerke. Ein durch Kondensation von Phenylhydrazin mit β-Brombuttersäure dargestelltes Prod., das *Isoantipyrin*, und das aus p-Tolylhydrazin dargestellte *Tolupyrin* wirken dem Antipyrin sehr ähnlich. Das Salicylat des Antipyrins kommt als *Salipyrin*, das des Tolupyrins als *Tolysal* für dieselben Zwecke wie Antipyrin zur Verwendung. Die Verwendung des *Antifebrins* (Acetanilid) ist wegen störender Nebenwirkungen etwas zurückgegangen. Besser sind das *Exalgin* (methyliertes Acetanilid) und das dem Antipyrin ebenbürtige *Phenacetin* (oxäthyliertes Acetanilid). Nahe Verwandte des Phenacetins sind *Methacetin* (oxymethyliertes Acetanilid), *Analgen*, ein Chinolinderivat der Formel $N.C_9H_5{<}^{OC_2H_5}_{NH.CO.C_6H_5}$, und das *Phenokoll* (Glykokoll-p-phenetidin). Von allen bekannten antipyretischen Mitteln wirkt das *Chinin* am mildesten und wird deshalb wieder mehr verwendet, zumal es noch immer das einzige bei Malaria sicher wirkende Mittel ist. Trotzdem ist es fraglich, ob bei dem ungeheuren Preissturz, den Chininsulfat seit 1880 infolge der Chinabaumkulturen auf Ceylon u. Java erfahren hat, eine Synthese des Chinins technisch von Bedeutung wäre. Man ist derselben näher gerückt, seit Königs das Chinin als einen Abkömmling des Chinolinphenols, $C_9H_6N.C_6H_4OH$, erkannt hat. — Die Körpertemperatur erhöhend wirkt das *Thermin* (Tetrahydro-β-naphtylamin), welches auch als Mydriatikum dient. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1894. 81 bis 85. 157—60.) Bodländer.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. B. Grundy und **A. Haddon**, *Über die Menge des nach dem Auswässern im Albuminpapier zurückbleibenden Silbers und Fixiernatrons.* Zweck der Unters. war, zu erfahren, ob die Ursache des Verbleichens von Silberdrucken in ungenügendem Auswaschen zu suchen sei. Es zeigte sich, daſs dies nicht der Fall ist, da schon nach 10 Minuten langem Auswaschen nichts mehr aus dem Papier ausgewaschen werden kann. Die Haltbarkeit der Abdrücke hängt vielmehr von dem gründlichen Fixieren ab, und empfehlen Vff., die Abdrücke nach dem Liegen im ersten Fixierbade in fliefsendem W. ca. 5 Minuten auszuwaschen und erst dann in ein zweites Fixierbad zu legen. (Brit. Journ. Phot. Alm. **94**. 810; Phot. Arch. **35**. 58—59. 16/2.) Muhlert.

H. Moissan, *Neue Experimente über die Darstellung des Diamanten. Mit drei Figuren.* Bei seinen früheren Verss. (**93**. I. 624) über die Ausscheidung von Kohlenstoff bei hohem Drucke und hoher Temperatur hatte der Vf. sich als Lösungsmittel des Silbers und des Eisens bedient, als solcher Körper, die sich beim Starrwerden ausdehnen und dadurch einen hohen Druck erzeugen. Es lag deshalb nahe, auch Wismut anzuwenden, als einen Körper, der die gleiche Eigenschaft besitzt, doch ergaben die betreffenden Experimente kein Resultat: es traten heftige Explosionen ein (wahrscheinlich wegen Zers. des W. durch ein entstandenes Wismutcarbid), die die M. nach allen Seiten aus einander schleuderten. Bei weiteren Verss. wurde wieder auf Eisen zurückgegriffen, aber anstatt W. zur plötzlichen Abkühlung anzuwenden,

wurden 200 g der Schmelze in Eisenfeilspäne eingegossen und mit solchen bedeckt; dabei resultierte eine Anzahl durchsichtiger, aber reichlichst mit schwarzen Flecken durchspickter Diamanten. Ferner wandte der Vf. zur Abschreckung ein Bad von geschmolzenem Zinn an, doch ohne Resultat, da sich Legierungen bildeten. Am besten gelangen die Verss. unter Einsenkung in ein 0,1 m tiefes Bleibad, dessen Temperatur möglichst nahe dem F. gehalten wurde. Da die gewaltsam untergetauchte Schmelze eine geringere Dichte, als das geschmolzene Blei besafs, lösten sich Partikeln ab, die in Form kleiner Kügelchen in die Höhe stiegen und nach Entfernung der überziehenden Bleihaut durch S. unter allen Verss. die meisten Diamanten ergaben, darunter einen von 0,5 mm Gröfse (F. 56), der nach einigen Monaten zersprang, ähnlich wie bei den Kapdiamanten beobachtet wird. Einzelne Exemplare mit glatter und glänzender Oberfläche liefsen Krystallformen erkennen (Fig. 57), andere zeigten Narben und kleine Vertiefungen. BOUCHARDAT, der die krystallographische Unters. vollzog, glaubt, ein hemiëdrisch entwickeltes Trapezoeder beobachtet zu haben. Im polarisierten Licht sind die Diamanten teils farblos, teils zeigen sie leichte Färbungen, die auf Spannungen im Inneren derart entstandener Krystalle

Fig. 56.

Fig. 57.

Fig. 58.

zurückführbar sind. Im ganzen lieferten die verschiedenen Verss. 15,5 mg harten Kohlenstoff, darunter etwa $^1/_{10}$ schwarze Diamanten, unter den durchsichtigen viele mit schwarzen Flecken. Die Diamantnatur der Prodd. wurde durch deren Unangreifbarkeit gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und rauchende Salpetersäure, durch eine die des Korunds übersteigende Härte u. durch die Verbrennbarkeit zu Kohlensäure nachgewiesen. (C. r. **118**. 320—26. [12/2.*] Paris.) NIES.

Aisinmann, *Über Erdölbildung.* Eine historische Darst. der verschiedenen Hypothesen über die Bildung des Erdöles. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs es noch keine ganz befriedigende Erklärung dieses rätselhaften Prozesses giebt, dafs jedoch die Hypothese des animalischen Ursprunges (HÖFER-ENGLER) am meisten geeignet sei, Licht über denselben zu verbreiten. (Z. angew. Ch. 1894. 122—26. 15/2.) MEYER.

A. Delebeque, *Über die Zusammensetzung der Wässer der Dranse (Chablais) und der Rhone beim Eintritt in den Genfer See.* Die beiden genannten Flüsse sind insofern von typischer Verschiedenheit, als die Dranse keine Zufuhr von Gletschern erhält, während die Rhone etwa ein Fünftel ihres Bezugsrayons im Gletschergebiet liegen hat. Die im W. der Dranse gel. Stoffe zeigen zwei Maxima, eins im Winter und eins im Sommer, und zwei Minima, eins im Frühjahr, eins im Herbst, beide letzteren durch Schmelzen des Schnees (Frühschnees im Herbst) veranlafst. Im Mittel wurden gefunden Gramm im Liter: 0,35 im Winter, 0,18 im Frühjahr, 0,30 im Sommer und 0,25 im Herbst. Ein Maximum lieferte der 13/1. 93. mit 0,4744,

ein Minimum der 30/12. 91. bei Gelegenheit einer Anschwellung des Flusses mit 0,132 (suspendiert waren am gleichen Tage 1,97 g im Liter).

Die Rhone zeigt nicht jene plötzlichen Steigungen, wie die Dranse, und deshalb eine viel gröfsere Gesetzmäfsigkeit in der Menge der gel. Bestandteile. Im Mittel wurden gefunden Gramm im Liter:

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
0,332	0,326	0,319	0,215	0,180	0,132

Juli	August	September	Oktober	November	Dezember
0,104	0,099	0,117	0,186	0,247	0,285.

Ein Maximum lieferte der 25/2. 93. mit 0,354, ein Minimum der 9/7. 93. mit 0,092. Dafs hier nur ein Maximum (im Winter) u. nur ein Minimum (im Sommer) auftrat, stellt die Abhängigkeit der Wassermenge von der Gletscherschmelze ins klare Licht. Die Natur der gel. Stoffe wechselt ebenfalls im Winter gegen den Sommer: im Winter überwiegen die Sulfate, weil Gips im Unterlauf der Rhone, wo im Winter allein eine wesentliche Wasserzufuhr stattfindet, ansteht, während im Sommer die Alkalien steigen, den Feldspatgesteinen der Flufsgehänge im Oberlauf entstammend. Berechnet wird die jährliche Zufuhr an gel. Stoffen, die dem Genfer See durch das Rhonewasser erwächst, zu 750 000 Tonnen und diejenige aus allen Zuflüssen zu 1 150 000 Tonnen jährlich. (C. r. **118**. 36—37. [2/1.*] Paris.) NIES.

J. Norman Lockyer, *Über das photographische Bogenspektrum von Eisenmeteoriten.* Es wurde das Spektrum der im elektrischen Lichtbogen erhitzten *Eisenmeteoriten von Nejed und Obernkirchen* photographiert und untersucht. Die Spektra beider Meteoriten stimmen hinsichtlich der Zahl und Intensität der Linien nahe überein und zeigen grofse Ähnlichkeit mit dem Sonnenspektrum. Die Eisenlinien haben etwa dieselbe relative Intensität, u. es geht daraus hervor, dafs die Temperatur des Eisendampfes in der Sonne, welcher die Mehrzahl dieser Linien hervorruft, etwa dieselbe ist, wie im elektrischen Lichtbogen. Es sind neben Eisen nach dem spektroskopischen Befunde in den Meteoriten sicher vorhanden: Mn, Co, Ni, Cr, Ti, Cu, Ba, Ca, Na, K, wahrscheinlich: Sr, Pb, Li, Ce, Mo, V, Di, U, W. Einige schwache Linien der Meteoritenspektren, die sich in den Kensingtontafeln der Metallspektren nicht finden, gehören wahrscheinlich dem Eisen an und sind wegen zu kurzer Exponierung in den Kensingtontafeln nicht enthalten. Der Hauptunterschied der beiden Meteoriten ist nach dem spektroskopischen Befund, dafs in dem von Nejed mehr Calcium, in dem von Obernkirchen mehr Nickel, Barium und Strontium enthalten ist. (Royal Soc.; Chem. News **69**. 89. 23/2.) BODLÄNDER.

L. Fletcher, *Chemische Analyse des in Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, im Jahre 1886 gefundenen Meteoriten.* Die Ergebnisse der Analyse, die nichts wesentlich Neues bringen, werden in der vorliegenden Quelle nicht mitgeteilt. Die Methode der Untersuchung bestand in der Trennung des Materials durch einen Magnet, Reduktion des im nicht magnetischen Teile enthaltenen Rostes durch Erhitzung im Wasserstoffstrom und Extraktion durch eine Lsg. von Merkuriammoniumchlorid. Da bei der Erhitzung im Wasserstoffstrom auch ein Teil des Troilits und fast der gesamte Schreibersit so modifiziert wurden, dafs sie in die Merkuriammoniumchloridlsg. übergingen, wurde eine Bestimmung von S und P vor der Erhitzung und Extraktion mit der Quecksilberlsg. und nach derselben vorgenommen, so dafs das aus dem Troilit stammende Eisen und das aus dem Schreibersit stammende in die Quecksilberlsg. übergegangene Eisen und Nickel berechnet u. von dem reinen Eisen in Abzug gebracht werden konnte. Der Rückstand der Behandlung mit Quecksilberlösung wurde mit HCl aufgeschlossen und wie gewöhnlich analysiert. (Royal Soc.; Chem. News **69**. 89. 23/2.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Hans Malfatti, *Ein Versuch, den Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig zu bestimmen.* Das von Vf. eingeschlagene Verf. ist eine weitgehende Modifikation des Verfs. von PAUL JANNASCH u. VICTOR MEYER (LIEBIG's Ann. **233**. 375); bei dem die Luft, bezw. der N der Luft aus dem Verbrennungsrohr durch O vertrieben, dieser nach Verschluſs des Rohres durch erhitztes Cu absorbiert und die Substanz dann in der so verd. O-Atmosphäre verbrannt wird. Die Verbrennungsprodukte werden durch einen O-Strom durch die Absorptionsapparate getrieben, der frei gewordene N von beigemischtem O befreit und gemessen. Zur O-Absorption verwendet Vf. ein mittels CO_2 luftfrei gemachtes und mit glühendem Cu gefülltes Rohr, von dem aus das Gas in das mit KOH-Lsg. gefüllte Meſsrohr des ZULKOWSKY'schen Nitrometers geht. — Zur Verbrennung dient ein gewöhnlicher GLASER'scher Ofen, der für beide Verbrennungsrohre zwei mit Asbest belegte und von unten gestützte Blechrinnen trägt; das eine Rohr ist ein beiderseits offenes, gewöhnliches Verbrennungsrohr, das hinter einander 2 und 8 cm lange Spiralen von blankem Cu, darauf eine 5 cm lange Schicht Tressensilber, eine 25 cm lange Schicht körniges, aus Schuppen bestehendes CuO, das Schiffchen mit der Substanz und eine oxydierte Cu-Spirale enthält. Die zweite Verbrennungsröhre zur Absorption des O enthält metallisches, aus dem feinschuppigen CuO durch H reduziertes Cu und steht mit einem CO_2-Apparat in Verbindung. Nach einmaliger Reduktion und den ersten blinden Verbrennungen zur Vertreibung des okkludierten H reicht das zweite Rohr für 15—20 Verbrennungen aus. — Verfasser leitet O von auſsen zu aus einem 20 cm langen, schwer schm. Glascylinder, der mit einem Gemisch von bei 300° getrocknetem $KClO_3$- u. CuO-Pulver beschickt ist. Aus diesem Entwickler streicht das O-Gas zunächst durch ein Y-Rohr, dessen obere Schenkel in der Mitte kugelförmig erweitert sind, und dessen unterer Schenkel durch Schlauch mit einem auf und ab schiebbaren Glasgefäſs verbunden ist. Dieser mit Hg gefüllte u. mit 50%iger KOH-Lsg. beschickte Apparat dient als Gluckser und zeigt den inneren Druck an. Von da geht der O in ein U-Rohr mit $CaCl_2$ und Natronkalk und tritt durch ein Glashahnrohr in die Verbrennungsröhre über. Zwischen das $CaCl_2$-Rohr und den KOH-Apparat ist wieder ein Y-Rohr eingeschaltet, dessen unterer Schenkel durch einen m-langen Schlauch mit einem als Hg-Behältnis dienenden Glasgefäſs (Schütteleprouvette) verbunden ist, das an einem Stativ gehoben und gesenkt werden kann. Am vorderen Ende des ganzen Apparates ist noch eine Vorrichtung angebracht, welche erlaubt, daſs vor Einleitung der Verbrennung die Luft durch den O-Strom ins Freie, nach Einleitung der Verbrennung die Verbrennungsprodukte in das mit CO_2 und Cu gefüllte Rohr so eingeführt werden, daſs eine Bewegung im gegenteiligen Sinne ausgeschlossen ist. Die Vorrichtung besteht aus 3 Y-Röhren und Schlauch, zwei solche Röhren werden mit ihren unteren Schenkeln mit den oberen Schenkeln des dritten Rohres verbunden, so daſs ein einziges Y-Rohr entsteht. Füllt man das System mit Hg fast ganz durch Heben eines mit dem unteren Schenkel des dritten Rohres verbundenen Hg-Gefäſses, so streichen die Gase durch die Querschenkel der oberen Y-Rohre, wird dieser Weg durch eine Klemme verlegt und das Hg gesenkt, so sind beide Rohrleitungen verbunden. An der Seite der CO_2-Leitung ist nun eine Glaskugel angeblasen, und wird Hg durch Zuquetschen des Schlauches von der Verb. mit dem gesenkten Reservoir ausgeschlossen, so ist ein Hg-Ventil gebildet, das ein Übertreten von CO_2 zu den KOH-Apparaten verhindert. — Die Bedienung des Apparates erheischt groſse Aufmerksamkeit; eine Verbrennung dauert etwa eine Stunde:

Resultate		Harnstoff			Harnsäure	
Berechnet	20,0 C	6,67 H	46,67 N	35,7 C	2,38 H	33,33 N
Gefunden	20,9 C	7,32 H	46,35 N	35,98 C	2,80 H	33,57 N
	20,5 C	7,48 H	47,15 N			
		Pikrinsäure			Harnstoffnitrat	
Berechnet	31,44 C	1,31 H	18,34 N	9,76 C	4,06 H	34,15 N
Gefunden	31,93 C	1,85 H	18,54 N	— C	4,92 H	34,8 N

Alle N-Werte sind, trotz der Korrektur für den N-Gehalt der zugeteilten C etwas zu hoch; ebenfalls zu hoch sind die Werte für C und H, vermutlich infolge der Bindung von C und H bei der Reduktion der Cu-Spiralen mittels Methylalkohol. Weitere Verss. über eine allgemeine Verwendbarkeit des Vfs. sollen folgen. (Z. anal. Chem. **32**. 754—61. Innsbruck. Lab. f. angew. med. Chem. d. Univ.) Hefelmann

Crispo, *Bestimmung der Nitrate und Nitrite in Wässern.* Salzsaures m-Phenylendiamin ist zum Nitrit-Nachweis dem Trommsdorff'schen Reagens vorzuziehen. Man versetzt 20 ccm W. mit 1 Körnchen des Reagens, fügt 5 ccm 1 : 10 verd. H_2SO_4 hinzu und schüttelt um. 3 mg N_2O_3 pro Liter geben k. eine fahlgelbe Farbe, 1 mg eine deutliche Rk., wenn man das Gemisch auf 50° erwärmt. Die verwendete H_2SO_4 muß vorher mit S-Blumen längere Zeit erwärmt werden, um alle Spuren N_2O_3 zu entfernen. — Nitrate. Man setzt zu 50 ccm W. 5 ccm 1 : 10 verd. H_2SO_4, engt zur Verjagung der Nitrite auf das halbe Vol. ein und prüft mit 2 Tropfen 1 : 800 wss. Brucinlsg. und 1—2 Tropfen H_2SO_4 auf Rotfärbung. (Rev. intern. falsific. **7**. 1 Hefelmann

Adolf Jolles, *Über den Nachweis von Nitriten im Harn.* (Z. anal. Chem. 762—63. Wien. Lab. von M. und A. Jolles. — C. **94**. I. 105.) Hefelmann

P. Kulisch, *Über den Nachweis der Borsäure, insbesondere in der Weinasche.* Ripper giebt (1888) an, daß die Empfindlichkeit der Rk. mit Curcumapapier für Borsäure durch großen Überschuß von HCl u. durch Anwendung eines nur schwach gefärbten Curcumapapieres gesteigert wird. Der Vf. fand, daß der erhöhte HCl-Gehalt die Empfindlichkeit nicht steigert; ein deutlicher Überschuß von HCl ist aber zu empfehlen. Wichtig ist vor allem möglichste Konzentration der Aschenlsg., indem man die Asche von 25—50 ccm Wein nicht erst mit 10 ccm Wasser versetzt, sondern direkt mit 1—2 ccm HCl, D. 1,12, aufnimmt; es ist nicht erforderlich, daß sich die gesamte Asche l. Vorteilhaft ist ein Zusatz einer kleinen Menge Phosphorsäure, weil der störende Einfluß von Salzen erst bei Verdunstung der freien Säure eintritt. Schwach gefärbtes Curcumapapier ist unzweckmäßig. Zur sicheren Entscheidung über die Ggw. von Borsäure dient der Umschlag der rötlichen Färbung des Curcumapapiers in einen blauschwarzen Farbenton beim Befeuchten des Papiers mit Sodalsg. Zinkchlorid giebt in saurer Lsg. eine der Borsäurefärbung sehr ähnliche Rötung, nicht aber die Schwärzung beim Eintauchen in Alkali. Um geringe Spuren Borsäure zu entdecken, muß man die Färbung des in die saure Lsg. getauchten Papiers in dem Augenblick beobachten, wenn es eben trocken wird. (Z. angew. Ch. 1894. 147—48. 1/3. Geisenheim. Weinversuchsstation.) Bodländer.

Edmund Jensch, *Zur Untersuchung zinksilikathaltiger Zinkblenden.* Ein Blendeschlich aus den Ostalpen enthielt neben der Blende und wenig Bleiglanz ein Zinksilikat, welches auch durch die konzentriertesten Säuren nicht vollständig aufgeschlossen werden konnte u. erst beim Schmelzen mit Soda seinen ganzen Zinkgehalt abgab. Das beim Aufschließen mit Säuren erhaltene Zink blieb um mehr als 3% hinter dem wirklichen Zinkgehalt zurück. Es ist daher bei Zinkanalysen auf die Gegenwart solcher schwer aufschließbarer Silikate Rücksicht zu nehmen. Die Zus. des Silikates wurde nicht ermittelt. (Z. angew. Ch. 1894. 155—57. 1/3.) Bodl.

Giambattista Franzeschi, *Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung Goldes.* Zur Ausfällung des Au benutzt Vf. neutrale Alkalioxalate und verfährt folgt: Zu der Au-Salzlsg. setzt man $^1/_{10}$Normal-K-Oxalatlsg. im Überschuſs, läßt e Minuten aufkochen und dann erkalten. Man filtriert den Nd. ab, wäscht aus, zum Filtrat 1 ccm verd. H_2SO_4, erwärmt und titriert mit $^1/_{10}$Normal-$KMnO_4$- zurück. $3C_2K_2O_4 + 2AuCl_3 = 6KCl + Au_2 + 6CO_2$, 1 ccm $^1/_{10}$Normal-$C_2K_2O_4$ richt 0,0063 g Au. — Die Au-Lsg. muſs frei von freier Säure sein. (Boll. Chim. nac. 1894. Nr. 2; Apoth.-Ztg. **9**. 121.) HEFELMANN.

Paul Sabatier, *Über eine Reaktion der Kupfersalze.* Mischt man zwei konz. g. von $CuBr_2$ (braunrot) und HBr, so erhält man ein Bromhydrat des $CuBr_2$ von htvoll purpurroter Farbe, das durch Hitze wenig verändert, durch Verdünnung ch fast völlig zers. wird und eine hellblaue Farbe annimmt. Fügt man eine Cu- ige Fl. zu 1 ccm konz. HBr-Lsg., so färbt sich die Fl. bei gröſserem Cu-Gehalt urrot, bei geringerem lila; noch $<0{,}1$ mg Cu lassen sich auf diese Weise ent- en, wo die Ferrocyankaliumreaktion bereits vertagt. An Stelle konz. HBr kann eine Mischung von festem KBr und konz. H_3PO_4-Lsg. verwenden: man erwärmt ide; die Färbung erscheint beim Erkalten. (Rev. intern. falsific. **7**. 101.) HEFELM.

Ed. Donath, *Zur Kenntnis und Prüfung des Campecheholzextraktes.* Blauholz- akt wird häufig mit Kastanienextrakt, Zuckerzwischenprodukten oder Leim ge- cht. Zur Erkennung dieser Verfälschungen kann einmal die Bestimmung des kstoffgehaltes dienen. Derselbe beträgt in reinem Blauholzextrakt 0,5—0,8%, in stanienholzextrakt stets über 1%. Ferner wird die Lsg. des ersteren leicht durch chenkohle entfärbt, diese Lsg. reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. Kastanien- akt entfärbt sich nur schwierig mit Knochenkohle, und die geklärte Lsg. giebt FEHLING'scher sofort einen reichlichen Nd. von Kupferoxydul. Ferner giebt die t geklärte Lsg. des letzteren mit Leimlsg. infolge seines hohen Gehaltes an Gerb- ffen sofort einen reichlichen Nd., Blauholzextrakt nicht. Giebt die entfärbte Lsg. Extraktes erst nach Inversion mit verd. SS. einen Nd. von Cu_2O, so war mit lasse verfälscht. Leim war zugegen, wenn die bisher beschriebenen Erscheinungen ht eintreten, dagegen der Stickstoffgehalt ein hoher ist. (Chem.-Ztg. **18**. 277—78. 24/2.) MUHLERT.

C. Böttinger, *Zum Nachweise der Glyoxylsäure.* Sirupöse Glyoxylsäure (1 Mol.) t Dimethylanilin (1 Mol.) und absolutem A. vermischt, liefert beim Stehen im nkeln einen Krystallbrei, der sich in verd. Sodalsg. auflöst. Aus der Lsg. fällt t Essigsäure ein Haufwerk weiſser Nädelchen heraus. Mit W. und $HgCl_2$ gekocht, steht eine tief lasurblau gefärbte Fl. — Mit Resorcin kondensiert sich die Glyoxyl- re sehr leicht; man erwärmt 1,1 g des ersteren mit 0,5 g der Säure bei Ggw. von Die Lsg. des Produktes giebt auf Zusatz von W. und NH_3 eine tiefblaue Fl., auf weiteren Zusatz von NH_3 scharlachrot wird. Bei Verwendung von Natron- ge ist die Endfarbe kirschrot. Schmilzt man Resorcin mit Glyoxylsäure über einer Flamme, so färben sich die der Hitze direkt ausgesetzten Partien der Schmelze t, und es entsteht ein farbloser Körper, der die Löslichkeit in Natronlauge ein- büſst hat. Unter starker Entwickelung von CO_2 verläuft die Rk. bei Ggw. von nz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade; hierbei entsteht der Hauptsache nach der in W. er verd. Natronlauge wl. Körper. Das zuerst erwähnte Kondensationsprod. färbt sich it verd. H_2SO_4 beim Stehen an der Luft rot. — Glyoxylsäure liefert mit der dunkel- ten Lsg. von β-Amidoalizarin u. der zehnfachen Menge konz H_2SO_4 unter Entw. n CO_2 eine mit NH_3 sich violett färbende Lsg. — Mit α-Naphtylamin (0,3 g in g abs. A.) giebt mit (0,3 g) Glyoxylsäure eine braune Fl., aus der sich ein braun- färbtes kryst. Pulver abscheidet.

Die *Dichloressigsäure* giebt mit Ammonsulfhydrat (**77**. 501) eine *schwefelhaltige*

Säure, deren Bleisalz die Zus. $(CHS.C.O_2)_2Pb$ besitzt. Die Herstellung der freien Säure ist wegen ihrer Flüchtigkeit und leichten Zersetzlichkeit schwierig. Bei Einw. von H_2S oder H_2SO_4 entsteht Oxalsäure neben sehr ll. S-Verbb.; der in Ä. l. Anteil derselben liefert einen penetrant knoblauchriechenden, bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigenden Äthyläther; mit Phenylhydrazin giebt letzterer eine in W. wl Verb. Sulfoglykolsäure bildet sich nicht, wie die Rk. mit Fe_2Cl_6 beweist. (Arch. der Pharm. **232**. 1—3. 12/2. [28/11. 93.] Lab. d. Vfs. Darmstadt.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über den Nachweis des Peptons im Harn.* 50 ccm Harn werden mit 5 ccm HCl angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt und erwärmt. Nachdem sich der Nd. zusammengeballt hat, gießt man die fast ganz klare Fl. über dem Nd. ab, spült die harzige, bröckelig werdende M. zweimal mit W. ab, übergießt darauf den Nd. mit ca. 8 ccm W. und fügt 0,5 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,16) hinzu, worauf sich der Nd. mit tiefblauer Farbe beim Umschwenken l. Man erwärmt die Lsg., bis sie eine schmutzig-graugelbe, trübe Beschaffenheit erlangt hat, gießt dann die Fl. in ein Probierglas, kühlt ab und setzt unter Schütteln tropfenweise verd. 1—2%ig. oder auch etwas stärkere $CuSO_4$-Lsg. zu, worauf bei Ggw. von Pepton, eventuell nach dem Filtrieren lebhafte Rotfärbung eintritt. Stark mucin- und eiweißhaltige Harne müssen vorher wie üblich behandelt werden. Die Empfindlichkeit des in 5 Minuten ausführbaren Verfs. steht der HOFMEISTER'schen Rk. kaum nach. Bei 0,02% Pepton fällt die Rk. stark aus, bei 0,015% noch deutlich, bei 0,01% nicht entschieden positiv. Bei 0,01% Pepton giebt nach HUPPERT aber auch das HOFMEISTER'sche Verf. keine Violettfärbung mehr, sondern nur eine Rotfärbung. — Zu den Versa. Vfs. dienten die verschiedensten Handelspeptone und selbst dargestelltes Pepton. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1894. 113—15. Berlin.) HEFELMANN.

Schmöger, *Zuckerbestimmung mit Ost'scher Kupferlösung.* Die OST'sche Kupferlösung ist eine Lsg. von $CuSO_4$ in K_2CO_3 und überschüssigem $KHCO_3$, enthält also $CuCO_3$ und K_2CO_3 in überschüssigem $KHCO_3$ gel. Da nun Zuckerlsgg. CaO enthalten, so wird dieser beim Sd. zugleich mit Cu_2O gefällt, z. B. bei der Milchzuckerbestimmung im Milchserum. Freilich kann man hier CaO durch $K_2C_2O_4$ ausfällen. OST empfiehlt, stets 2 Lsgg. vorrätig zu halten, eine Cu-reiche und eine Cu-arme Lsg., erstere soll für gewöhnlich gebraucht werden. Die Lsgg. sind, in Glasflaschen aufbewahrt, nicht haltbar und setzen nach einigen Wochen einen Nd. von Cu-Silikat ab. Die schwächere OST'sche Lsg. ist der FEHLING'schen Lsg. überlegen bei Bestimmung des Invertzuckers in Rohrzucker, wobei jedoch zu beachten ist, daß sehr konz. Rohrzuckerlsgg. nur sehr wenig Cu_2O abscheiden. (Rev. intern. falsific. **7**. 100—1.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Mitteilungen über die Wertbestimmung von Drogen.* (Forts. v. S. 607.) In zwangloser Reihenfolge werden Angaben über Alkaloidbestimmung in folgenden Drogen gemacht: 1. Radix hydrastis canadensis; 2. Semen Sabadillae; 3. Tuber Aconiti. (Forts. folgt.) (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32**. 56—58. Zürich.) HEFELM.

Rudolf Hefelmann, *Über die Saccharine des Handels und ihre Wertbestimmung.* Die Saccharine, 500 u. 300-mal so süß wie Zucker, der Firmen FAHLBERG, LIST & Co. und Dr. F. VON HEYDEN Nachf. werden einem analytischen Vergleiche unterzogen nach den unten mitgeteilten Untersuchungsverfahren Vfs. Bisher lag nur eine Untersuchungsmethode von REMSEN und BURTON (**89**. II. 875) vor, die bei der Nachprüfung zu niedrige Resultate lieferte. Benzoësäuresulfinid geht nach REMSEN und BURTON beim Sd. mit verd. HCl zuerst in o-Sulfaminbenzoësäure über, u. aus dieser entsteht bei weiterer Einw. von HCl saures o-sulfobenzoësaures Ammon, während der Begleiter des Saccharins, die p-Sulfaminbenzoësäure, unter gleichen Bedingungen keine Veränderung erleidet. REMSEN und BURTON fanden in 300-mal süßendem Saccharin FAHLBERG's, das nach Angabe des Herstellers 60% Benzoësäuresulfinid

enthielt, nur 42,18—48,65%. — An Stelle der von REMSEN und BURTON zur Verseifung des Sulfinids benutzten verd. HCl wandte Vf. H_2SO_4 von 57° Bé. an. Erhitzt man 10 g reines Saccharin mit 100 ccm 50—67%ig. H_2SO_4 3 Stdn. lang im sd. Wasserbad, so wird Saccharin nur sehr wenig zers., vollständig dagegen, wenn man Sulfinid unter sonst gleichen Bedingungen mit 70—73%ig. H_2SO_4 aufspaltet. p-Sulfaminbenzoësäure wird nicht verändert; denn von der Einwage wurden 99,4 bis 99,9% zurückgewonnen. Die Aufspaltung des Sulfinids in o-Sulfobenzoësäure und $(NH_4)_2SO_4$ ist eine quantitative. Bestimmt man also im Filtrat von der p-Säure den Ammoniak-N, so erfährt man damit den im Sulfinid vorhanden gewesenen N und kann daraus Saccharin berechnen. Weiterhin ergab sich, daſs man den Gesamt-N des Sulfinids, wie auch der p-Säure nach dem KJELDAHL'schen Verf. bestimmen kann, das bekanntlich an Genauigkeit alle anderen Verfahren zur N-Bestimmung übertrifft.

Ausführung. 1. Parasäurebestimmung. 10 g Saccharin erhitzt man mit 100 ccm H_2SO_4 von 57° Bé. 3 Stdn. im lebhaft sd. Wasserbade unter öfterem Umschwenken. Der Kolben wird in das Wasserbad eingehängt. Die Aufspaltung des Sulfinids ist beendet, wenn eine stark mit W. verd. Tropfenprobe nicht mehr süſs schmeckt. Darauf verdünnt man mit dem gleichen Volum W., läſst erkalten und über Nacht stehen. Reines Sulfinid scheidet selbst nach wochenlangem Stehen

	Saccharine 300-mal süſsend			
	HEYDEN		FAHLBERG	
Präparat-Nr.	I.	II.	I.	II.
F. unkorr.	210—253°	—	203—253°	—
W.	0,28	—	0,23	—
Asche ohne H_2SO_4-Zusatz . . .	0,82	—	0,30	—
Aschenfreie Trockensubstanz . .	98,90	—	99,47	—
p-Sulfaminbenzoësäure.	32,47	33,42	36,37	35,98
N im Filtrat der p-Säure . . .	5,10	—	4,66	—
Gesamt-N	7,37	—	7,15	—
Saccharin, berechnet aus N des Filtrates der p-Säure	67,66	—	60,75	—

	Saccharine 500-mal süſsend							
	HEYDEN				FAHLBERG			
Präparat-Nr. . .	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
F. unkorr. . . .	215–222°	216–224°	—	—	210–220°	212–227°	210–219°	210–220°
W.	0,28	—	—	—	0,50	—	—	—
Asche ohne H_2SO_4-Zusatz	1,17	0,49	0,79	0,43	0,22	—	—	—
AschenfreieTrockensubstanz . . .	98,55	—	—	—	99,28	—	—	—
p-Sulfaminbenzoës..	0	0	—	—	1,7	1,2	0,7	1,5
N im Filtrat der p-Säure	7,42	—	—	—	6,99	6,97	7,17	—
Gesamt-N	7,43	—	—	—	7,14	—	7,33	—
Saccharin, berechn. aus N d. Filtrates der p-Säure . .	98,49	—	—	—	91,53	90,9	93,48	—

keinen Nd. ab, p-säurehaltiges scheidet schon nach 12-stünd. Stehen, eventuell nach Impfen mit einem kleinen Kryställchen reiner p-Säure, alle p-Säure aus. Nur bei sehr geringem Gehalt an p-Säure läfst man 2—3 Tage stehen. Man saugt den Nd. im Gooch'schen Tiegel ab und wäscht mit möglichst geringen Mengen kaltem W. bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Reaktion aus, trocknet bei 100° und wägt. Die p-Säure schmecke nicht süfs, gebe keine H_2SO_4-Rk. und schm. zwischen 270 u. 280°.

2. Saccharin (Sulfinid). Stickstoffbestimmung. Man bringt das Filtrat von der p-Säure auf 500 ccm u. benutzt 50 ccm davon zur Ammoniak-N-Bestimmung. 100%ig. Sulfinid verlangt 7,67% N; 1% N entspricht 13,04% Saccharin.

3. Gesamt-Stickstoffbestimmung. Verwendet 1 g Saccharin. Behandelt nach Arnold's Modifikation des Kjeldahl'schen Verfs. Kochdauer: 2 Stunden.

Die unter 2. und 3. aufgeführten Methoden genügen zur Charakterisierung eines Handelssaccharins vollständig, so dafs die gewichtsanalytische Bestimmung der p-Säure umgangen werden kann.

Heyden's Saccharin, 500-mal süfsend, ist frei von Parasäure und erweist sich als das reinste Saccharin des Handels. Fahlberg's Saccharine enthalten mehr Parasäure, als die von Heyden, und aufserdem geringe Mengen eines N-ärmeren oder N-freien Körpers, dessen chemische Natur nicht festgestellt wurde. (Pharm. Centr.-H. **35**. 105—9. Dresden. Lab. Vfs.) Hefelmann.

Technische Chemie.

Edmund Jensch, *Das Verhalten von Koniferenhölzern zu den Halogensalzkupferextraktionslaugen.* Die Fässer aus pitch-pine-Holz haben sich für die Kupferextraktion mit h. Lgg. von Chlorcalcium u. Chlorkupfer weit weniger gut bewährt, als Fässer aus härtester oberbairischer Kiefer. (Z. angew. Ch. 1894. 153—55. 1/3.) Bodländer.

R. W. Mahon, *Versuche mit Schlackencement.* Am besten eignen sich zur Darst. von Cement Schlacken mit 25,3—30% Kieselsäure, 48,0—47,5% Kalk und 20,1—17,0% Thonerde. Der beste Cement wird erhalten, wenn man zu 100 Teilen der Schlacke 25 Teile Kalk setzt. Die Resultate würden durch Granulierung bei höherer Temperatur, feinere Mahlung und innigere Vermischung besser geworden sein. Aber auch der in kleinem Mafsstabe aus der oben bezeichneten Schlacke erhaltene Cement stand nicht hinter englischem und amerikanischem Portlandcement zurück; namentlich tritt kein Schwinden der Masse ein. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst.; [17/10.* 93.] Sep. v. Vf.) Bodländer.

Weinstatistik *für Deutschland.* VI. (Vgl. **93**. I. 675.) Vorausgeschickt werden Beschlüsse der Kommission über *Untersuchungsmethoden*, die im wesentlichen von Halenke u. Möslinger vorgeschlagen worden sind und von diesen demnächst ausführlich begründet werden sollen.

A. *Untersuchung von Most.* 1. D. ist bis auf die vierte Dezimale anzugeben, da 1° Öchsle 1/4% Trockensubstanz entspricht. Die Bestimmung ist pyknometrisch oder aräometrisch unter Verwendung von Spindeln mit genügend grofsen Intervallen auszuführen. 2. *Angegorene Moste.* A. wird genau bestimmt und die Berechnung der ursprünglichen Öchsle-Grade, bezw. von D. des entgeisteten Mostes dann wie folgt vorgenommen: a. Von dem direkt gefundenen D. des Mostes wird D. des auf das ursprüngliche Vol. ergänzten Destillates abgezogen. Diese Differenz +1 ergiebt die für Berechnung der Trockensubstanz erforderliche D. — b. Zu den direkt gefundenen Öchsle-Graden des angegorenen Mostes wird das Zehnfache der gefundenen Gramme A. in 100 ccm Most addiert. (D. des angegorenen Mostes ist D. des ur-

sprünglichen Mostes gegenüber vermindert durch den bereits gebildeten A. u. durch die Zuckermenge, welche den A. geliefert hat. Die erste Verminderung berechnet man nach a. Für 1 g Zucker beträgt die (zweite) Verminderung in 100 ccm Most 3,75° Öchsle. Aus 1 g Zucker entstehen 0,485 g A. Für 1 g A. sind 3,75 : 0,485 = 7,73° Öchsle zuzuzählen. Man zählt für 1 g A. 10° Öchsle zu, weil bei der Gärung aufser Zucker auch noch geringe Mengen anderer Stoffe aus dem Most verschwinden.) Stets sind die direkten und die korrigierten Mostgewichte neben einander anzugeben. Beträgt die Menge des A. mehr als 2,5 g in 100 ccm, so sind die korrigierten Werte nur zur Ermittelung der Maxima u. Minima, nicht aber zur Berechnung der Trockensubstanz, des Nichtzuckers etc. zu verwerfen. — 3. *Trockensubstanz.* Verwendet werden die erscheinenden Tabellen von Halenke und Möslinger (Berechnungen aus D. des Mostes). — 4. *Zucker.* Verf. von Meissl unter Benutzung von dessen Tabellen für Invertzucker. — 5. *Weinstein.* Herangezogen werden: Gesamt-Weinsäurebestimmung und Alkalinität des wss. Auszuges der Asche. Ist die Alkalinität des wss. Auszuges der Asche gröfser als die halbe Acidität der Gesamt-Weinsäure (nach Halenke-Möslinger bestimmt), so ist alle Weinsäure auf Weinstein zu berechnen, ist sie dagegen kleiner, so ist nur so viel der Gesamt-Weinsäure auf Weinstein zu berechnen, als jener Alkalinität entspricht. Der Rest der Weinsäure ist frei oder an alkal. Erden gebunden. 6. *Asche.* 25 ccm Most werden vorsichtig verkohlt, die Kohle vor dem Verglimmen mit W. ausgelaugt und verascht, der wss. Auszug zugegeben, getrocknet u. verascht. — 7. P_2O_5. 50 ccm Most werden im Glaskölbchen bis zur Gärung beiseite gestellt; der Inhalt in der Pt-Schale zum Sirup eingedickt, 10 ccm einer Lsg. von 20 g Na_2CO_3 und 5 g KNO_3 in 100 ccm W. zugesetzt, fertig eingedampft, bei 180° getrocknet und verascht. Die Asche wird mit verd. HNO_3 oder HCl aufgenommen und P_2O_5 nach der Mo- oder Ammoncitratmethode bestimmt.

B. *Wein.* 1. *Alkohol.* Berechnung aus D. des Destillates nach den Tafeln von Windisch. 2. *Freie Säure, Gesamt-Weinsäure, freie Weinsäure, Weinstein, Äpfelsäure,* wie bei der Mostuntersuchung. — 3. *Extrakt bei Süfsweinen.* Indirekt aus D. des entgeisteten Weines nach der Schultze'schen Extrakt-Tabelle, soweit D. des entgeisteten Weines unter 1,050 liegt. Stets wird der Betrag von 0,30 g abgezogen. Bei allen 1,050 und darüber betragenden DD. ist die Tabelle von Halenke und Möslinger zu benutzen. — 4. *Zucker.* Bei Weinen mit 0,5 und $>0{,}5$ g Zucker in 100 ccm ist Meissl's Verf., bei solchen mit $<0{,}5$ g das Titrationsverfahren in der Barth'schen Form mit erweiterter Versuchsanstellung derart auszuführen, dafs der Zuckergehalt bis auf 0,02 g genau ermittelt wird. Beim Entfärben kann man ebensowohl Kohle, wie Bleiessig und Na_2SO_4 anwenden.

Anhang. P_2O_5 nach der Ammoncitratmethode. 50 ccm Wein werden in der Pt-Schale auf dem Wasserbade unter Zusatz von 10 ccm einer Lsg. von 50 g KNO_3 und 200 g Na_2CO_3 in 1 l, zum Sirup eingedampft, der Rückstand bei 180° getrocknet und verascht. Die Asche wird tropfenweise mit verd. HCl bis zur stark sauren Rk. versetzt, der Auszug abfiltriert und der Rückstand mit h. W. ausgewaschen. Zur erkalteten Lsg. setzt man 20 ccm Ammoncitratlsg. (110 g reine, bleifreie Citronensäure und 400 ccm NH_3 von D. 0,9133 im Liter) und 10 ccm Magnesiamischung (55 g $MgCl_2$, 70 g NH_4Cl und 250 ccm 10%ig. NH_3 im Liter) und rührt um. Nach 12-stündigem Stehen wird $MgNH_4PO_4$ im Gooch'schen Tiegel abfiltriert und mit 2,5%ig. NH_3 gewaschen, zunächst über kleiner Flamme, alsdann kurze Zeit vor dem Gebläse geglüht.

Die *Weinstatistik* umfafst die Weinbaugebiete: Rheinhessen, Bergstrafse, Rheingau (incl. Maingau), Mosel- und Saargebiet, Rheinpfalz, Baden, Württemberg, Unterfranken, Elsafs-Lothringen.

1. *Rheinhessen* (Ref. MAYRHOFER). *1892er Moste.*

	Säure	Mostgewicht
Maxima	10,03	113,0
Minima	4,7 (2,0)	61,8

87% der Moste enthalten 0,9‰ Säure, 90% der Moste 70—100° Mostgewicht.

1892er Weine.

	D.	A.	Extrakt	Asche	Fr. Säure	Weinsäure
Maxima	0,9966	9,94	2,73	0,29	0,72	0,26
Minima	0,9930	7,26	1,76	0,14	0,38	0,12

Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Polarisat. ° W.
0,023	0,95	0,36	—0,5
0,000	0,56	0,00	+0,04

P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O	B_2O_3	A. : Glycerin	Cl
0,054	0,024	0,014	0,021	0,121	vorhanden	11,1	Spur
0,012	0,008	0,006	0,015	0,045	vorhanden	7,0	Spur

2. *Bergstraſse (Hessen)* (Ref. H. WELLER) *1892er Moste.*

	D.	Polarisat. ° W.	Extrakt	Zucker	Fr. Säure	Asche
Maxima	90	—10,7	23,79	21,58	1,103	0,602
Minima	70	—4,4	18,70	13,85	0,634	0,169

	SO_3	P_2O_5	MgO	K_2O
Maxima	0,017	0,060	0,029	0,165
Minima	0,001	0,013	0,008	0,088.

1892er Weine.

	A.	Extrakt	Fr. Säure	Fixe Säure	Glycerin	Zucker
Maxima	11,56	2,96	0,96	0,926	1,243	0,19
Minima	6,99	1,66	0,45	0,387	0,597	0,001

Asche	SO_3	Cl	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O
0,286	0,066	0,071	0,056	0,015	0,048	0,022	0,112
0,153	0,006	0,002	0,012	0	0,005	0,008	0,025.

3. *Rheingau (incl. Maingau)*, Reff. R. FRESENIUS, E. BORGMANN, W. FRESENIUS.

1892er Moste.

	Eingelieferte Moste			Ursprüngliche Moste		Fr. Säure
	Grad ÖCHSLE	Zucker	A.	Grad ÖCHSLE	Zucker	—‰
Maximum	98,0	23,21	2,61	104,5	25,73	11,3
Minimum	59,7	14,61	0,00	68,7	17,03	4,6
Mittel	80,5	19,40	0,895	89,27	21,35	8,01.

1892er Weine.

	D^{15}.	A.	Extrakt	Freie Säure	Flücht. Säure	Asche
Maxima	1,0006	10,40	3,44	1,17	0,088	0,32
Minima	0,9958	5,92	2,48	0,60	0,040	0,19
Mittel	0,9982	8,22	2,95	0,78	0,060	0,24

	Glycerin	Zucker	SO_3	SO_3
Minima	1,12	0,28	0,025	0,0075
Maxima	0,61	0,009	0,011	0,0000
Mittel	0,79	0,17	0,020	0,0042.

4. *Mosel- und Saargebiet*, Reff.: die Vorigen. Maxima, Minima u. Mittelzahlen fehlen. *Mosel*, Ref. W. KERN. Mittelzahlen fehlen.

5. *Rheinpfalz*, Reff. HALENKE u. MÖSLINGER, Mittelzahlen etc. fehlen.

6. *Baden*, Ref. NESSLER. Mittelzahlen etc. fehlen.

7. *Württemberg*, Reff. GANTTER, ABEL und BENZ. Mittelzahlen etc. fehlen.

8. *Unterfranken*, Ref. MEDICUS, TH. OMEIS, C. FULL. Mittelzahlen etc. fehlen.

9. *Elsafs-Lothringen*, Reff. BARTH, LUIB. Mittelzahlen etc. fehlen. (Z. anal. Chem. **32**. 647—753.) HEFELMANN.

H. u. A. Mallot, *Bildung von Mannit in den Weinen.* Vff. besprechen mehrere Hypothesen, die man zur Erklärung des Mannitvorkommens aufgestellt hat. Diese Hypothesen sind: 1. Die Hypothese von Carles, nach welcher der Mannit nur in solchen Weinen vorkommt, die mit Feigenwein verschnitten worden sind, wonach also der Mannit aus den Feigen stammt. 2. Die Sirocohypothese, nach der die Bildung des Mannits durch den die Trauben treffenden heifsen Wind hervorgerufen werden soll. 3. Die Hypothese der klebrigen Fermentation und 4. die Hypothese der Entstehung des Mannits durch Reduktion und Hydrogenation. Sämtliche Hypothesen werden verworfen, ohne dafs Vff. etwas anderes an deren Stelle setzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 176—79. 20/2.) SACHSSE.

R. Ed. Liesegang, *Photochemische Graphik.* Um die Intensität der einzelnen Spektralfarben auf photographische Schichten darzustellen, war man bisher auf die Schätzung der Wirkung angewiesen. Vf. schlägt vor, das unter einem Spektrum auf gewöhnliche Weise erhaltene Negativ auf eine Dichromatgelatineplatte zu kopieren. Das erhaltene Relief, eventuell verstärkt durch Ätzen mit Ammoniakglycerin, giebt in seinem Querschnitt die Intensitätskurve der Lichtwirkung. Durch Kohledruck, Lichtdruck oder andere Verfahren kann dieselbe mechanisch zur Darst. gebracht werden. (Phot. Arch. **35**. 49—51. 16/2.) MUHLERT.

Victor Schumann, *Über ein neues Verfahren zur Herstellung ultravioletempfindlicher Platten.* Als das geeignetste Verf. erwies sich das Überziehen von Platten mit gefälltem Bromsilber, das mit etwas Jodsilber zusammen aus derselben Lsg. ausgefällt ist. Um das entwickelte Bild im Fixierbade beständig zu machen, müssen die Glasplatten mit einer feinen Gelatineschicht überzogen sein, was durch Begiefsen mit einer 2%igen Gelatinelösung geschieht. Für die Bereitung des Bromsilbers giebt Vf. folgende Vorschrift. a. Bromkalium 6 g, Jodkalium 0,6 g, Emulsionsgelatine 1 g, Destilliertes Wasser 100 ccm; b. Silbernitrat 8,1 g, Destilliertes Wasser 100 ccm. Beide Lösungen werden auf 50—60° erwärmt und b. unter häufigem Umschütteln bei Dunkelkammerlicht in kleinen Portionen zu a. hinzugefügt, dann noch 4 ccm Ammoniak zugesetzt, nach einer halben Stunde 64 ccm davon in 4 l Wasser von 40° eingerührt und filtriert. Auf den Boden des Gefäfses bringt man die mit Gelatine präparierte Glasplatte und läfst den sehr feinen Nd. von Bromjodsilber sich allmählich auf derselben absetzen. Dann wird die überstehende Fl. vorsichtig mit einem Heber abgezogen, die Platte zunächst getrocknet (liegend) und dann mit W. ausgewaschen. Das Entwickeln des Bildes geschieht mit dem Pyrogallol-Soda-Entwickler in stark verd. Lsg., das Fixieren mit Fixiernatronlsg. 1 : 4. Mit Hilfe dieser Platten konnte Vf. das Spektrum elektrischer Entladungen über die Grenze des Ultravioletten (185,2 $\mu\mu$) bis in die Nähe der Wellenlänge 100 $\mu\mu$ verfolgen. Die Aufnahme dieser Strahlen ist ferner mit Flufsspatprisma und Flufsspatlinsen, sowie im luftfreien Spektralapparat auszuführen. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien Okt. 1893; Phot. Arch. **35**. 53—56. 16/2.) MUHLERT.

G. Lunge, *Die Wassergasfabrikation in New-York.* Wegen des Fehlens eigentlicher Gaskohlen einerseits und des grofsen Vorrats von Anthracit u. Erdöl andererseits spielt in den Vereinigten Staaten die Darst. des Wassergases eine weit gröfsere Rolle, als in Europa. Der Vf. beschreibt zwei New-Yorker Wassergasanstalten. Das

Gas wird in der einen nach dem TESSIÉ DU MOTAY-Prozeſs dargestellt, mit Naphtadampf gesättigt, und dessen Dämpfe werden fixiert, indem man das Gas durch hei Retorten leitet, die mittels eines durch einen Dampfinjektor eingeblasenen Teerstr auf Weiſsglut erhitzt werden. Für 1000 ccm des carburierten Gases, welches d Leuchtkraft von 28 Kerzen besitzt, verbraucht man 707 kg Anthracit und 417 Naphta vom D. 0,706. Man setzt dem carburierten Gase noch etwas Ölgas hi welches nach dem Verf. von PINTSCH dargestellt wird. Dieser Zusatz hat ha sächlich den Zweck, die Naphtalinabscheidung zu verhüten. Auch dem Steinkohl retortengas setzt man Ölgas zu, um die Leuchtkraft zu erhöhen. Beim Wasch des carburierten Wassergases fällt etwas Teer. NH_3 wird nicht gewonnen. Günstiger fungiert der in einer anderen Anstalt eingeführte, von LOWE angegeb Prozeſs. Hierbei wird das beim Heiſsblasen gewonnene Generatorgas in zwei Üb hitzern, die hinter einander eingeschaltet sind, verbrannt. Das beim Kaltblasen wonnene Wassergas geht durch die Überhitzer und vermischt sich dort mit dem oben zutretenden Carburierungsöl, welches dabei verflüchtigt und fixiert wird. Gas kommt mit 15 Kerzen aus dem Generator und wird in den Überhitzern auf bis 30 Kerzen gebracht. — Ein von HUMPHREYS angegebener Apparat, welcher gerühmt wird, besteht aus zwei Generatoren, zwei Carburatoren u. zwei Überhitz Die beiden Generatoren sind am Boden durch einen mit feuerfestem Futter sehenen Kanal verbunden, ebenso auch die Generatoren mit den Carburatoren, diese mit den Überhitzern. Beim Anheizen wird das Gebläse gleichzeitig unter Rosten beider Generatoren angestellt. Um Gas zu machen, wird Wasserdampf o in den rechten Überhitzer eingeblasen, geht in diesem herab, im rechten Carbur hinauf, gelangt völlig überhitzt in den rechten Generator, aus diesem in den link von da in den linken Carburator, in welchen Öl in vier Strömen einflieſst, u. zul in den linken Überhitzer, in welchem es völlig fixiert wird. Bei der nächst Operation wird der Gang des Dampfes und Gases umgedreht. Der Vorteil li namentlich darin, daſs bei Anwendung von zwei Generatoren diese weniger tief sein brauchen, damit aller Dampf und alle CO_2 zersetzt wird, und nicht zu rasch Abkühlung eintritt. Beim Heiſsblasen entsteht bei zu groſser Tiefe des Generat nur Kohlenoxyd, das nicht genügend ausgenützt werden kann, während bei A wendung von zwei flacheren Generatorschächten nur durch einen beim Heiſsblasen L geht, und daher neben Kohlenoxyd mehr CO_2 entsteht, also Brennstoff erspart wi — Zur Gasreinigung dient in New-York nirgends Eisenoxyd, sondern immer K Kalk. Zur Wiederbelebung desselben läſst man denselben nach einem neuen Ver ohne ihn in Ziegel zu formen, pulverförmig in Öfen herabrieseln, die den GERSTE-HÖFER'schen Schüttöfen für Staubkies ähnlich sind, und in denen die Menge de herabfallenden Kalkes durch Drehen von dreikantigen Eisenstäben reguliert wird. (Z. angew. Ch. 1894. 137—42. 1/3.) BODLÄNDER.

Carl Otto Weber, *Über die Vulkanisierung des Kautschuks.* (Z. angew. Ch. 1894. 142—47. — C. **94**. I. 613.) BODLÄNDER.

Patente.

H. J. Phillips, Leytonstone, *Entfernung von Schwefel und Phosphor aus geschmolzenem Eisen und Stahl.* Man bläst, am besten nach der Entkohlung in d Bessemerbirne, durch die geschmolzene Masse Pulver von Kalk, Manganoxyd, Kreide, Magnesia, Chlormangan, Chlorcalcium, Dolomit, Flufsspat, Chlornatrium, Bariumoxyd oder einer anderen entschwefelnden Substanz. (EP. 19 727. 2/11. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 932. 30/11. 93.) BODL.

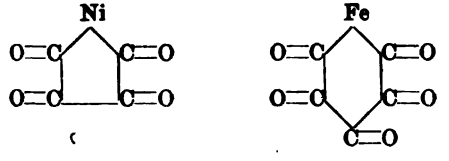
Schluſs der Redaktion: den 13. März 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 14. 4. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Nasini u. F. Anderlini, *Das Brechungsvermögen der Carbonylverbindungen.* Nach den Unterss. von MOND und NASINI (91. II. 151) hat das Nickeltetracarbonyl ein ganz ausnahmsweise hohes Brechungsvermögen, das die genannten Autoren damals durch die Annahme eines achtwertigen Nickels zu erklären suchten. Seitdem hat GLADSTONE (93. I. 555) auch das Brechungsvermögen des Eisenpentacarbonyls bestimmt u. ebenfalls ausnahmsweise hoch gefunden. GLADSTONE glaubt aber nicht, daſs das Eisen in jener Verb. 10-wertig sei, sondern läſst demselben seine gewöhnliche Valenz und sein gewöhnliches Brechungsvermögen und sucht die Ursache des ungewöhnlichen Brechungsvermögens vielmehr in einer besonderen Anordnung der CO-Gruppen, wie sie in folgenden Formeln für das Nickel und Eisencarbonyl:



sich ausspricht. Unter der Annahme, daſs das Nickel und Eisen dieselbe Brechung behalten, wie in den Salzen, folgt für das Brechungsvermögen der CO-Gruppe im Nickelcarbonyl 11,9 und im Eisencarbonyl 11,3.

Vf. haben nun zur Prüfung jener Annahme von GLADSTONE verschiedene Verb. mit Carbonylgruppen untersucht. Zunächst wurden Verbb. mit je zwei Carbonylgruppen benutzt, nämlich *Diacetyl*, $CH_3.CO.CO.CH_3$, *Dipropionyl*, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$, und Chinon, $CO<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>CO$. Die Resultate dieser Bestimmungen zeigt die folgende Tabelle, u. zwar I gefunden u. II berechnet für die Formel n u. n^2.

	n		n^2	
	I.	II.	I.	II.
Diacetyl	34,38	34,60	20,88	20,84
Dipropionyl	49,79	49,00	29,96	29,96
Chinon	48,27	46,80	27,98	27,28

Die Übereinstimmung zwischen berechnet und gefunden ist in allen Fällen befriedigend zu nennen, namentlich ist beim Chinon zu beachten, daſs dasselbe in Bzl.-Lsg., also in einer leicht verdampfenden Fl. untersucht wurde.

Die folgenden Verbb. *Tetrachlortetraketohexamethylen* (I.) und *Dibromdichlortetraketohexamethylen* (II.) enthalten vier Carbonylgruppen:

I. $Cl_2C<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>CCl_2$ II. $ClBrC<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>CBrCl.$

Die Tetrachlorverb. wurde in folgender Weise erhalten: Man stellt das K-Salz der Chloranilsäure dar, indem man Chloranil mit verd. Kali behandelt. Aus dem

K-Salz erhält man durch Ag-Nitrat das unl. Ag-Salz, das in reinem Schwefelkohlenstoff suspendiert u. mit einem ganz trockenen Cl-Strom behandelt wird. Man filtriert, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und krystallisiert den Rückstand aus CS_2, Bzl. um. Die Verb. ist sehr leicht veränderlich. Die Dibromdichlorverb. wurde in derselben Weise erhalten, nur daſs man Brom statt Chlor einwirken lieſs. Für das molekulare Brechungsvermögen ergaben sich hier folgende Werte, die eben eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechnet u. gefunden erkennen lassen:

	n		n^2	
	I.	II.	I.	II.
Tetrachlor	83,67	82,80	49,04	48,32
Dichlordibrom	95,57	93,80	55,23	54,18

Leukonsäure, $C_5O_5.5H_2O$ oder $(OH)_2C<\begin{matrix}C(OH)_2-C(OH)_2\\ C(OH)_2-C(OH)_2\end{matrix}$. Das molekulare Brechungsvermögen wurde gefunden (Formel n) 67,46, berechnet für die Hydratformel 66,0, oder 39,78 (Formel n^2), berechnet 38,60. Das molekulare Brechungsvermögen steht also hinreichend genau mit der Hydroxylformel im Einklang. Wenn man annehmen, daſs 5 Mol. H_2O mit dem Eigenwert des W. in die Verb. träten, erhielte man für die Gruppe C_5O_5 auſserordentlich niedrige Werte, nämlich für die Formel n den Wert 37,46, während der unter der Annahme von Ketonsauerstoff berechnete 42 sein würde.

Krokonsaures Kali, $CO<\begin{matrix}COK-CO\\ CO-COK\end{matrix}$ oder $CO<\begin{matrix}CO-COK\\ CO-COK\end{matrix}$. Gefunden 8[illegible] (n) und 48,91 (n^2). Der Wert, der sich berechnet, wenn man einfach annimmt, daſs K mit 5 Mol. CO verbunden sei, wäre 58,26 (n) unter Annahme von 8,1 als atomistische Brechung des K nach GLADSTONE. Berechnet man umgekehrt daraus die atomistische Brechung von K, so erhielte man 22,25. Diese Zahl ist ausnahmsweise hoch und steht mit der, die sich aus den Salzen ableitet, in ähnlichem Verhältnis, wie es für das Ni- u. Fe-Carbonyl festgestellt wurde. Das K-Krokonat verhält sich in ähnlicher Weise wie Ni- und Fe-Carbonyl, und die bedeutende Vermehrung des Brechungsvermögens ist nicht mit der Veränderung in der Valenz des Metalls zu erklären, sondern vielmehr mit der besonderen chemischen und physikalischen Natur der Metallcarbonyle, deren Konstitution für das Ni-, Fe- und K-Carbonyl gleich ähnlich zu sein scheint. Die Ggw. einer oder auch mehrerer CO-Gruppen in offener oder geschlossener Kette ist für sich nicht die ausreichende Ursache zu einer starken Erhöhung des Brechungsvermögens. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] [illegible] 49—58. [21/1.*].) SACHSE

Seelig, *Stereochemisches*. Die Stereochemie erweitert den durch die chemischen Formeln zur Versinnlichung chemischer Verhältnisse geschaffenen Spielraum, setzt also voraus, daſs ihre Grundlage mit jener der von ihr benutzten chemischen Strukturformeln übereinstimmt. Letztere sind nun in Wirklichkeit das bald mehr, bald minder ausreichende Mittel, um in gedrängter Kürze die hauptsächlichsten Beziehungen und Eigenschaften der Körper bildlich zu vergegenwärtigen, lassen daher manche Thatsache unerklärt und bilden jedenfalls keinen Ausdruck für die thatsächliche Lagerung der Atome im Raum. Ist es daher schon bedenklich, mit den chemischen Strukturformeln räumliche Vorstellungen zu verknüpfen, so thut die Stereochemie noch mehr. Das Auftreten einer Substanz in festem Zustand in mehr oder minder beständigen verschiedenen Formen ist für anorganische Körper schon lange als physikalische Isomerie bekannt und führt sich in der Hauptsache auf

für den flüssigen u. festen Körperzustand charakteristischen Gruppen von Molekülen und auf die Art der Gruppierung zurück. Der Struktur solcher Molekülgruppen näher zu treten, fehlt bisher fast jede Handhabe.

Die Formen physikalisch isomerer organischer Körper sollten sich bei der Mannigfaltigkeit der Molekülbestandteile noch auffälliger unterscheiden. Auch bei diesen gehört es, wie bei den anorganischen Körpern, zu den grossen Ausnahmen, dafs solche physikalisch-isomeren Formen ein und desselben Körpers gleichzeitig im Dampfzustande existenzfähig sind, und selbst β-Benzaldoxim verwandelt sich bei dem Versuch, es zu rektifizieren in α-Oxim (Bourgeois und Dambmann, S. 149). Bei ungesättigten Carbonsäuren könnte die Anwendung der stereochemischen Begriffe insofern gerechtfertigt erscheinen, als die Ester der Croton-, Isocroton-, Angelika-, Tiglin-, Fumar-, Maleïn-, Citrakon-, Itakon-, Mesakon- und Terakonsäure unzersetzt sieden. Abgesehen von dem Anhydrid der Itakonsäure, welches schon beim Destilliren teilweise in Xeronsäureanhydrid übergeht, bilden nur Maleïn-, Citrakon- und Terakonsäure unzersetzt sd. Anhydride, u. sind weder für diese, noch für die Ester die Dampfdichten entsprechend ermittelt.

Noch weniger gerechtfertigt erscheint die Anwendung der stereochemischen Begriffe auf die chemischen Formeln der sehr beschränkt flüchtigen Oxime und der gar nicht flüchtigen Zuckerarten.

Vf. fragt, was der Chemie damit gedient sein soll, wenn man z. B. bei ungesättigten Carbonsäuren, bei welchen vor allem der ungesättigte Charakter in Betracht kommt, eine Atomgruppe mit ganz derselben Selbstverständlichkeit bald nach rechts, bald nach links schwingen läfst, wie z. B. bei den Oximen, bei denen die Eigentümlichkeiten des Stickstoffs die Hauptrolle spielen. (J. pr. Chem. [2] **49**. 134 bis 136. 3/2.) Wachter.

Anorganische Chemie.

Maumené, *Die Säure S_4O_7.* Diese Säure wurde von Villiers beschrieben. Indes hat derselbe später die Formel in $S_4O_5(HO)_2$ abgeändert. Vf. hat die Säure ebenfalls dargestellt, hält ihre Existenz aufrecht und nennt sie *Tetrasulfuginsäure* (g siebenter Buchstabe des Alphabets). (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **11**. 196. [5/3].) Sachsse.

H. N. Stokes, *Über Diamidophosphorsäure u. Diamidotrihydroxylphosphorsäure.* Diamidoorthophosphorsäure entsteht auf ähnliche Weise, wie die Monoamidoorthophosphorsäure durch Behandlung des Dichlorids der Phenylphosphorsäure mit wss. NH_3 und Verseifung des resultierenden Diamidoäthers mit kaustischem Alkali. Sie hat die Zus. $PO(NH_2)_2OH$ [oder vielleicht $P(NH)(NH_2)(OH)_2$], ist krystallinisch, in trockenem Zustande beständig und durch Säuren leicht zersetzbar. Mit den Alkalien und alkal. Erden bildet sie ll., nicht krystallisierende Salze; salpetrige Säure führt sie in Monoamidophosphorsäure und schliefslich in Orthophosphorsäure über. Sie bildet ein krystallinisches und ein amorphes Silbersalz, $PO(NH_2)_2OAg$ und $P(NH).(NH_2)(OAg)_2$. Letzteres geht mit W. in das primäre Salz über, unter gleichzeitiger Bildung eines dunkelroten Körpers der wahrscheinlichen Zus. $P(NAg)(NHAg)(OAg)_2$. Derselbe verpufft beim Erhitzen und wird von konz. H_2SO_4 unter Feuererscheinung zersetzt. Wird das Salz $PO(NH_2)_2OAg$ mit überschüssiger, mäfsig starker Kalilauge überschichtet, so bildet sich eine Gallerte, welche wahrscheinlich das Doppelsalz $P(NH_2)_2.(OK)_2.OAg$ enthält und nach einigen Stunden farblose Nadeln der Verb. $P(NH_2)_2.OK(OAg)_2$ abscheidet. Es sind dies Salze des Diamids der pentabasischen Phosphorsäure, $P<\begin{matrix}(NH_2)_2\\(OH)_3\end{matrix}$. Das letzterwähnte Doppelsalz zers. sich mit Wasser in

Kaliumdiamidophosphat und eine gelbe Verb. $P(NH_2)_2(OAg)_3$, welche, mit h. W. handelt, freie Säure und eine rotbraune Substanz, $P(NHAg)_2(OAg)_2(OH)$, liefert, beim Kochen mit W. in das oben erwähnte rote Salz übergeht. Aus der gelben artigen Lsg. des Silbersalzes, $PO(NH_2)_2OAg$, in Kalilauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kohlensäure eine wie Eisenoxydhydrat aussehende Verb. gefällt, welche mit dem Körper $P(NHAg)_2(OAg)_2OH$ gleich zusammengesetzt zu sein scheint. Bei sehr starkem Verdünnen der Gallerte setzt sich ein braunes, amorphes Salz konstanten Zus. $P(NHAg)_2.(OAg)_3$ ab, welches im trockenen Zustande beim Erhitzen oder mit Schwefelsäure heftig explodiert.

Die Unters., deren Details im Am. Chem. Journ. mitgeteilt werden sollen, lassen erkennen, daſs die Diamidophosphorsäure, $PO<^{(NH_2)_2}_{OH}$, durch Addition eines Mol. W. oder Basis in das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure, $P<^{(NH_2)_2}_{(OH)_3}$, übergehen vermag, und daſs in letzterer ein Atom Wasserstoff der Amidogruppen durch Metall ersetzbar ist. (Amer. Chem. J. **16**. 123—54.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 566 bis 567. 5/3. [19/2.] Univ. of Chicago.) Meyer.

A. Rossel, *Darstellung von Phosphor durch Aluminium* (vgl. S. 61). Erhitzt man Na-Metaphosphat mit Aluminiumpulver in einem trockenen H-Strome, so entsteht im Augenblicke der Schmelzung lebhaftes Erglühen, u. es destilliert Phosphor ab. Der Vers. kann in einem gewöhnlichen Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen werden. Auch gewöhnliche Phosphorsäure und P_2O_5-Anhydrid werden bei Rotglut durch Al zersetzt. Als Rückstand bleibt ein Na-Aluminat und eine Verb. von P mit Al, die mit W. Phosphorwasserstoff entwickelt. Eine Verb. von P u. Al bildet sich auch, wenn man Al in einem Strome reiner Phosphordämpfe erhitzt. Sie bildet ein graues, durch Wärme nicht zersetzbares Pulver, das bei hoher Temperatur krystallinisch wird und sich mit W. zers. Die Analyse ergab die Formel Al_2P_3. Wahrscheinlich bildet sich diese Verb. auch bei der Einw. des Al auf Phosphat, und es wird daher ein Teil des P der Hauptreaktion entzogen. Um das P vollständig zu gewinnen, setzt man dem Gemisch von Metaphosphat u. Aluminiumpulver noch Kieselsäure zu. Dann erfolgt beim Erhitzen die Rk.:

$$6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 6P.$$

Auch Ca-Phosphate werden mit Ausnahme des kompakten Apatits bei Rotglut durch Al zers., und es bilden sich ähnliche Rückstände wie bei dem Na-Phosphat. Auf Zusatz von SiO_2 zu dem Gemisch des Ca-Phosphats mit Al gewinnt man auch hier allen Phosphor. — Sulfate von Ca und Ba werden beim Erhitzen mit Al explosionsartig zers. Auch Chloride werden angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **11**. 202 bis 204. 5/3.) Sachsse.

H. Le Chatelier, *Schmelzbarkeit isomorpher Gemenge einiger Doppelcarbonate.* Vf. hat gefunden, daſs die Carbonate von Kali u. Natron durch Zusammenschmelzen mit den Carbonaten von Kalk, Baryt u. Strontian gut krystallisierende und isomorphe Doppelsalze geben. Mit diesen Doppelsalzen hat Vf. ebenfalls wie früher (S. 5[illegible]) Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen und die Resultate derselben durch Kurven dargestellt. Bei allen Gemischen, deren Isomorphismus sich durch den Vers. feststellen lieſs, verlaufen diese Kurven absolut kontinuierlich ohne irgend einen Wendepunkt. (C. r. **118**. 415—18. [19/2].) Sachsse.

Hugo Erdmann, *Die Salze des Rubidiums u. ihre Bedeutung für die Pharmacie.* Die wenig verbreiteten Elemente sind von stärkerer Wirkung auf den Organismus als die häufig vorkommenden. Es finden sich unter den ersteren nur wenige, welche als harmlos zu bezeichnen sind; hierher gehören Rubidium und Cäsium. Was [illegible]

Gewinnung der Rubidiumverbb. anbetrifft, so kann man als Ausgangspunkt hierfür die bei der Verarbeitung von Karnallit auf KCl auftretenden Produkte verwenden. In dem Maße, als der künstliche Karnallit sich an Rubidiumkarnallit, $RbMgCl_3 + 6H_2O$, anreichert, wächst auch sein Gehalt an Ammoniumkarnallit. Der aus diesem Karnallitgemenge erhaltene technische Rubidiumalaun enthält ca. 2,5% Ammoniakalaun und ebensoviel Kalialaun. Der Kaligehalt läßt sich auf diese Weise nicht entfernen. Man muß zur Reinigung durch Krystallisation ein Rb-Salz auswählen mit einer Säure, welche ein ll. Kaliumsalz liefert. Als solche sind die Jodide geeignet. — Erhitzt man das wl. *Rubidiumjodtetrachlorid*, $RbJCl_4$, so verflüchtigt sich JCl_3, u. reines *Rubidiumchlorid* bleibt zurück. Für die Darst. der Rb-Salze in größerem Maßstabe bedient man sich des beständigen Rubidiumeisenalauns, der bereits nach ein- bis zweimaliger Umkrystallisation absolut kalifrei gewonnen wird.

Bekanntlich ist die Bestimmung des Rb neben Kaliumsalzen sehr schwierig; man ist hierbei auf die indirekte Analyse durch Chlorbestimmung angewiesen (BUNSEN). Qualitativ ist ihre Unterscheidung nur auf spektralanalytischem Wege sicher, wobei man hauptsächlich auf den roten Teil des Spektrums zu achten hat. Die Spektra von Rb-Salzen verschiedenen Reinheitsgrades zeigen folgende Unterschiede:

Spektralgegend im Rot	Wellenlängen der Spektrallinien in $m\mu$[1])	Qualität des untersuchten Salzes
Spektrum I. (Rb_1, K)	K = 770, Rb_1 = 781	Rubidiumsalz mit 1—2% Kalium
Spektrum II. (Rb_2, Rb_1, K)	K = 770, Rb_1 = 781, Rb_2 = 795	„analysenreines" Produkt
Spektrum III. (Rb_2, Rb_1, K)	Rb_1 = 781, Rb_2 = 795, K = 770	annähernd chemisch reines Salz
Spektrum IV. (Rb_1, Rb_2)	Rb_1 = 781, Rb_2 = 795	absolut chemisch reines Salz

[1]) $m\mu$ bedeutet ein Tausendstel Mikron oder Millimikron.

Die Linie Rb_2 ist also bei dem gewöhnlichen kalihaltigen Salz noch nicht sichtbar; sinkt der Gehalt an K unter 1%, so treten alle drei Linien deutlich auf. Man muß also ein rohes Rb-Präparat erst auf 99% anreichern, ehe man seinen Kaligehalt spektroskopisch feststellt; das einzige Mittel, die völlige Reinheit des Rb darzuthun, ist die Spektralanalyse (cfr. Spectr. IV).

Die Rb-Salze zeigen eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit, Schwere und Glanz; die einfachen Salze sind leichter l., als die Doppelsalze u. ihre Halogenverbb. Das Rb bildet eine stärkere Base, als die anderen Alkalien, woraus sich die größere Beständigkeit des Dicarbonats, Disulfats und Pyrosulfats erklärt. Das *Rubidiumdisulfat* u. *-pyrosulfat* bildet sich beim Eindampfen eines aus einer flüchtigen Säure bestehenden Rb-Salzes mit überschüssiger H_2SO_4, bezw. Erhitzen der resultierenden Krystallmasse. Die Darst. des Sulfats geschieht am besten durch Fällen einer heißen Lsg. von Rubidiumeisenalaun mit Kalkmilch, Entfernen des noch in Lsg. verbliebenen Kalkes mit Rb_2CO_3 und Neutralisieren mit H_2SO_4. 34,4 g Rb_2SO_4 sind in 100 Tln.

W. bei Zimmertemperatur l. — *Rubidiumaluminiumalaun*, $RbAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, F. 105° (Kalialaun schm. bei 92,5°, Cs-Alaun bei 120,5°), hat einen Brechungsindex von 1,4565 bei 20—23° C. — *Rubidiumeisenalaun*, $RbFe(SO_4)_2 + 12H_2O$, aus Ferrisulfatlsg. (D. 1,5) und h. gesättigter Rb_2SO_4-Lsg. gewonnen, ist in heifser wss. Lsg. dissociationsfähig — aber weniger, als der gewöhnliche Eisenalaun —, was aus der gelbroten Färbung dieser Lsg. hervorgeht; D. 1,920, Brechungsexponent 1,4823 bei 21—22° C., Molekularrefraktion = 135,63. — *Rubidiumchromalaun*, violette Oktaeder, in k. W. wl.; die wss. Lsg. wird beim Aufkochen grün. — *Rubidiumborfluorid*, $RbBFl_4$, aus Borfluorwasserstoffsäure und Rb_2SO_4-Lsg., ist in W. wl. — Am unlöslichsten ist das *Rubidiumkobaltnitrit*, $Rb_3Co(NO_2)_6$; es wird aus Rb-Salzlsgg. durch eine Auflösung von *Natriumkobaltnitritlösung* gefällt (30 g kryst. Kobaltnitrat in 60 ccm W., 100 ccm konz. $NaNO_2$-Lsg. u. 10 ccm Eg.). Diese letztere Lsg. stellt ein sehr empfindliches *Fällungsmittel für die Metalle der Kaliumgruppe* vor. — Mit Bleitetrachloridlsgg. geben Rb-Salze einen wl. Nd. — *Rubidiumperchlorat*, $RbClO_4$, mit Hilfe von $HClO_4$ dargestellt, ist in W. wl., ebenso $RbClO_3$, $RbJO_3$ und $RbHJ_2O_6$. — Um *Rubidiumchlorid* auf trockenem Wege darzustellen, schm. man Rubidiumeisenalaun mit gebranntem Marmor u. Salmiak im Volhard'schen Gasofen zusammen. Analog ist die Darst. des *Rubidiumbromids*.

Das *Jodrubidium* wird als Therapeutikum in den Handel gebracht. Vf. stellt es nach dem in seinem Patent (DRP. 66 286. 13/5. 92.) beschriebenen Verfahren her (**93.** I. 997) und bestimmt seine Reinheit durch Feststellung des Jodgehaltes, bezw. durch die Gewichtsabnahme im Chlorstrome. Die Löslichkeit des RbJ wächst mit der Temperatur stärker, als diejenige des KJ; D. von RJ ist 3,447, Brechungskoeffizient 1,6262, Molekularrefraktion 38,45 (theoretisch 39,16). Nach Verss. von J. Wagner (Leipzig) kommt den RJ-Lsgg. eine ungewöhnlich hohe Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom zu. Zur Prüfung des Jodrubidiums lassen sich noch folgende Gesichtspunkte aufstellen: Die Lsg. von 10 g RbJ in 25 ccm W. mufs klar sein, stark salzig und kühlend, aber nicht unangenehm schmecken. Sie darf auf Lackmuspapier nicht alkalisch reagieren. Aus 2,5 ccm RJ-Lsg. mit 5 ccm k. gesättigter Alaunlsg. versetzt, soll ein Krystallpulver fallen, das bei 105—106° zu einer klaren Fl. schm. Mit Chlor gesättigt, soll RbJ-Lsg. unter Erhitzung eine klare, goldgelbe Lsg. (weifses Sediment deutet auf KJ) bilden, die beim Abkühlen zu einer aus gelben, glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse ($BlJCl_4$) gesteht. Schwefelammonium soll in der Jodidlsg. keine Trübung oder Bräunung verursachen, ebenso R_2CO_3-Lsg. keine Trübung. 0,5 ccm der Lsg. werden mit 2 ccm NH_3 und 22 ccm 0,1%ig. $AgNO_3$-Lsg. versetzt und filtriert. Das Filtrat darf auf Zusatz von HNO_3 innerhalb 10 Minuten weder getrübt (Chlor), noch dunkelgefärbt erscheinen (Jodsäure). $BaCl_2$-Lsg. darf keine erhebliche Trübung bewirken; eine etwa auftretende Opaleszenz mufs durch HCl verschwinden. — HgJ_2 löst sich in RbJ zu *Jodrubidiumquecksilberjodid* auf; glänzende, schwefelgelbe Prismen. Mit W. übergossen, findet Dissociation zu l. RbJ und rotem HgJ_2 statt. — *Jodrubidiumtetrachlorid*, $RbJCl_4$, aus RbJ und Chlor, zl. in W. von 0°, wl. in Salzsäure; setzt sich mit NH_3 zu Jodstickstoff um, ist ein energisches Oxydationsmittel und vermag Au u. Pt zu l. In einer Verdünnung von 1 : 1000 wirkt es fäulnishindernd. Die Verb. ist weniger zerfliefslich u. zersetzlich, als das Jodtrichlorid. Für therapeutische Zwecke ist das Jodrubidium berufen, das Jodkalium zu ersetzen. (Arch. d. Pharm. **232**. 3—36. 12/2. [10/12. 93.] Halle.) Proskr.

Georges Charpy, *Allotropische Umwandlung des Eisens in der Wärme.* Die allotropische Umwandlung erfolgt bei hinreichender Temperaturerhöhung u. kann durch schnelle Abkühlung bleibend erhalten werden. Sie spielt also eine Rolle bei der Härtung. Die Umwandlung erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei hartem Stahl mit 0,8% C ist die Umwandlung nach einstündigem Erhitzen auf 700° oder 5 Minuten langem Erhitzen auf 750° noch nicht einmal angefangen, aber sie ist voll-

ständig nach 30 Minuten bei 750° oder nach 5 Minuten bei 800°. (C. r. **118**. 418 bis 21. [19/2.*].) SACHSSE.

A. Joly und **E. Leidié**, *Einwirkung der Wärme auf die alkalischen Doppelnitrite der Platingruppe.* Vff. haben früher (**91**. II. 225) gezeigt, daſs die Anwendung von K-Nitrit die Trennung gewisser Metalle der Platingruppe gestattet. Die Unters. der Nitrite dieser Gruppe ist aber auch noch deshalb von Interesse, weil man durch Zers. dieser O-reichen Verbb. bei niederer Temperatur Verbb. erhalten kann, die auf anderem Wege schwierig zu erhalten sind. *Rutheniumkaliumnitrite.* JOLY u. VÈZES haben früher (**89**. II. 968) zwei derartige Salze beschrieben, deren Unters. jetzt zu einer geringen Änderung der damaligen Formeln geführt hat. 1. *Das rote Salz*, ll., bildet sich in neutraler Lsg., wenn man das K-Nitrit in genau hinreichender Menge anwendet, um das Chlorid umzuwandeln. Zus. $Ru_2(NO_2)_6.4KNO_2$. 2. *Das gelbe Salz*, in W. wl., entsteht in alk. Lsg., wenn man einen Überschuſs von K-Nitrit anwendet. Es ist wasserfrei oder enthält H_2O, je nachdem man es bei 100° oder in der Kälte darstellt. Zus. $Ru_2O(NO_2)_4.8KNO_2$. *Rutheniumnatriumnitrite.* Setzt man nach und nach Na-Nitrit zu einer Lsg. von Rutheniumsesquichlorid bei 60—80°, bis die Fl. neutral ist, so erhält man eine orangerote Fl., die das Salz $Ru_2(NO_2)_6.4NaNO_2.4H_2O$ abscheidet. Die Krystalle sind ll. und lassen sich unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen mit verd. HCl erhält man die Verb. $Ru.NO.Cl_2.2NaCl$. Versetzt man die Lsg. des Doppelnitrits mit Kali u. sättigt mit Chlor, so entwickelt sich flüchtiges Rutheniumhyperchlorid, wodurch man sich von der Abwesenheit anderer Metalle der Platingruppe überzeugen kann.

Das Salz $Ru_2O(NO_2)_4.8KNO_2$ erleidet beim Erhitzen im Vakuum auf 360—440° eine plötzliche explosive Zers. unter Entwickelung von N und NO_2. W. l. aus dem Rückstande K-Nitrit auf und läſst einen schwarzen Rückstand, $3Ru_2O_5.K_2O$. JOLY hat schon früher (**92**. I. 152) eine ähnliche Verb., $6Ru_2O_5.K_2O$, beschrieben, woraus die saure Natur der Verb. $Ru_2O_5.H_2O$ oder $Ru_2H_2O_6$ (Hyporuthensäure) folgt, die sich bildet, wenn das Hyperoxyd, RuO_4, sich freiwillig in Gegenwart von W. zers. — Erhitzt man das Na-Salz, $Ru_2(NO_2)_6.4NaNO_2$, im Schwefel- oder Quecksilberdampf, so erhält man die Verb. $3Ru_4O_9.Na_2O$. In Dunkelrotglut ist die Zers. tiefer greifend, und man erhält RuO_2 mit einer Spur Alkali. (C. r. **118**. 468—71. [26/2.].) SACHSSE.

Organische Chemie.

N. Kurnakoff, *Über die zusammengesetzten Metallbasen.* (II. Forts. v. S. 460.) Der ganze dritte Hauptabschnitt vorliegender Arbeit bildet eine kritische Übersicht der zeitgemäſsen Anschauungen über den Bau der zusammengesetzten Metallbasen. Ein ausführliches Ref. würde zu weit führen und ist auf die demnächst im J. pr. Chem. erscheinende Übersetzung zu verweisen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1]. XXV. 693 bis 746. [2/12. 93]. St. Petersb. Chem. Lab. des Bergkorps.) WIHTOL.

Desgrez, *Hydratation des Acetylens.* Vf. hat Acetylendicarbonsäure, die sich durch Wärme mit Entwickelung von reinem Acetylen zers., mit W. im zugeschmolzenen Rohre ½ Stunde lang auf 325° erhitzt. Das Prod. enthielt wahrscheinlich *Paraldehyd.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **11**. 195. 5/3.) SACHSSE.

P. Fromm, *Darstellung von Bromoform.* Die Handelspräparate genügen häufig nicht bei der Prüfung mit konz. H_2SO_4 u. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. nach Ph. G. III. Gemäſs der Darst. von Chlf. nach SOUBEIRAN u. der Darst. von CHJ_3 nach SUILLOT und REYNAUD lieſs Vf. $Ca(ClO)_2$ auf KBr und Aceton einw. Wurden auf 2 Mol. Aceton 6 Mol. KBr und 3 Mol. $Ca(ClO)_2$ verwendet, so ergab die Dest. mit Wasserdämpfen 33% der theoretischen Ausbeute an $CHBr_3$.

$(CH_3)_2CO + 6KBr + 3Ca(ClO)_2 = 6KCl + 2Ca(OH)_2 + (CH_3COO)_2Ca + 2C$

Einer guten Ausbeute wirkt folgende sekundäre Rk. entgegen:

$$2CHBr_3 + Ca(OH)_2 = 3CaBr_2 + 4H_2O + 2CO.$$

Fast die theoretische Ausbeute wurde erzielt, wenn man das auf 50° erh Reaktionsgemisch unter Beigabe der gleichen Menge $Ca(ClO)_2$, $^3/_4$ Tl. $(CH_3$ darauf $^1/_2$ Tl. $(CH_3)_2CO$ noch dreimal nach einander im Wasserdampfstrome d lierte, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen. Nach dem Vereinigen der D wurden dieselben längere Zeit mehrfach mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, getro mit Na_2CO_3 entsäuert und die Fraktion von 149—150° aufgefangen. Die Probe ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. hielt auch dieses reine Präparat nicht aus. — Wendet bei obigem Verf. auf 1 Mol. $(CH_3)_2CO$ 6 Mol. KBr und 6 Mol. $Ca(ClO)_2$ an, so steht in einer Ausbeute von 40—45% vom angewendeten Br ein krystallin. K F. 92°, K. 189°, der sich als *Tetrabromkohlenstoff*, CBr_4, erwies. CBr_4 bildet neben $CHBr_3$ nach obigem Verf. nach der Gleichung:

$$2CHBr_3 + Ca(BrO)_2 = Ca(OH)_2 + 2CBr_4.$$

Daſs überschüssiges Hypobromit zur Bildung von CBr_4 führt, läſst sich leic dadurch beweisen, daſs man einige Tropfen von $CHBr_3$ mit einer konz. Mischung v NaClO und KBr schüttelt: es tritt eine Änderung des Geruches u. Bildung klei Kryställchen ein. (Pharm. Zeitung **39**. 164. Rostock.) HEPPELMANN.

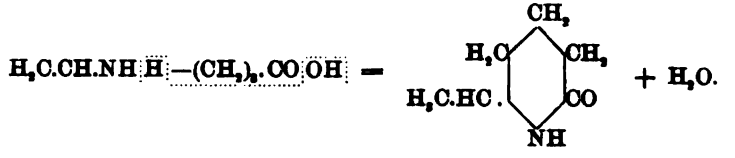
Josef König, *Zur Kenntnis der Methyl-2-pentansäure-5 (Isocapronsäure) u der Löslichkeit ihrer Calcium-, Barium- und Silbersalze.* Aus Malonsäureäthylest Isobutyljodid und Natriumalkoholat entsteht Isobutylmalonsäureester, K. 225—22 durch dessen Verseifung *Isobutylmalonsäure*, F. 107°, erhalten wird. Erhitzt m diese Säure im Ölbade bis zum Ende der CO_2-Entw., so entsteht *Isobutylessigsä* K. 197—198°. Das Calciumsalz krystallisiert mit $5H_2O$, seine Löslichkeit ist L 7,38—0,124 02 (t — 0,8) + 0,001 82 (t — 0,8)³. Das Bariumsalz krystallisiert mit 4 und besitzt die Löslichkeit L = 14,28—0,116 48 (t — 0,5) + 0,001 76 (t — 0,5)³. Silbersalz zeigt die Löslichkeit L = 0,1674—0,000 849 (t — 1) + 0,000 0322 (t — Die Abweichungen, welche diese Bestimmungen von den von LIEBEN und ROSSI fundenen Zahlen zeigen, werden darauf zurückgeführt, daſs deren Bestimmungen vermutlich nicht einheitlichem Material ausgeführt sind. Die Ursache für die Ab weichungen in den Bestimmungen ROHN's ist noch nicht aufgefunden. (Monatshe f. Chemie **15**. 17—28. 20/2. [30/11.* 93.] Wien. Chem. Univ.-Lab. Prof. LIEBE FROMM.

Lukas Panics, *Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure.* Du Vereinigung einer konz. alkoh. Lsg. von Palmitinsäure mit ammoniakal. Silbernitr lsg. erhält man einen Nd. von palmitinsaurem Silber, welcher von anhaftender fr Säure durch A. befreit wird. Mit Jod auf 120° erhitzt, zerfällt das Silbersalz n SIMONINI im Sinne der Gleichung:

$$2C_{15}H_{31}CO_2Ag + 2J = 2AgJ + CO_2 + C_{15}H_{31}CO_2.C_{15}H_{31}.$$

Der bei dieser Rk. entstehende Ester wird durch alkoh. KOH zu Palmitinsäu und *Pentadecylalkohol*, F. 43—44° (SIMONINI giebt 45—46° an), verseift und di Spaltungsprodd. durch Behandlung mit Chlorcalciumlsg. u. Ä. von einander getrennt. Durch konz. HBr wird der Pentadecylalkohol bei 120° in *Pentadecylbromid*, F. 14—15° das letztere durch Cyankalium über das Cyanid in Palmitinsäure übergeführt. Durch Essigsäureanhydrid wird der Pentadecylalkohol bei 200° in sein Acetat, K_{14}. 230°, F. 10—11°, übergeführt. Die Oxydation nach dem Verf. von DUMAS u. STAS führt zur *Pentadekansäure*, F. 50°, welche mit der Pentadecylsäure von KRAFFT identisch sein dürfte. (Monatshefte f. Chemie **15**. 9—16. 20/2. [30/11.* 93.] Wien. Chem. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.) FROMM.

Julius Zellner, *Über einige Derivate der δ-Oxycapronsäure.* Das *δ-Oxycapronsäurelakton*, K_{50}. 127—130°, wurde nach dem von WOLFF angegebenen Verf. mit einer Modifikation bei der Reduktion der γ-Acetobuttersäure gewonnen. Durch Behandlung des Laktons mit PCl_5 in einer Lsg. von Phosphoroxychlorid entsteht *δ-Chlorcapronsäurechlorid*, welches mit abs. A. in *δ-Chlorcapronsäureäthyläther*, K. 217—221°, D^{20}. 1,04, unl. in W., l. in Ä. und A., übergeht. Bei der Einw. von Phtalimidkalium auf den Chlorcapronsäureester entsteht nicht die erwartete Verb., sondern neben KCl und Phtalimid durch Abspaltung von HCl der Äther einer ungesättigten Säure, $H_3C.(CH_2)_2.CH : CH.COOC_2H_5$. Läfst man dagegen konz. alkoh. Ammoniak 4—5 Stunden bei 160—170° auf den Chlorcapronsäureester wirken, so entsteht *δ-Amidocapronsäure*, welche bei der Dest. nicht unzers. flüchtig ist. Die Einw. wasserentziehender Mittel, welche α-Methylpiperidon aus der δ-Amidocapron-



säure hätte erzeugen müssen, konnte infolge von Materialmangel nicht studiert werden; bei der Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht aus der δ-Amidocapronsäure eine Base, deren Platindoppelverb. identisch mit der des α-Pipecolins ist. (Monatshefte f. Chemie **15**. 29—36. 20/2. [30/11.* 93.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Carl Böttinger, *Zur Darstellung der Glyoxylsäure.* Die Vorschrift von DEBUS zur Darst. der Glyoxylsäure verlangt eine zu grofse Menge A. Von den von DEBUS bei dem Prozefs gefundenen Verbindungen konnte Verfasser den Acetaldehyd u. die Ameisensäure nicht konstatieren, dagegen fand eine reichliche Bildung von Amylnitrit statt. Vf. giebt der DEBUS'schen Vorschrift folgende Abänderung: Je 100 ccm nicht über 5° C. warmer HNO_3 (D. 1,48) werden in 44 cm hohen Cylindern mit Hilfe einer GAY-LUSSAC-Bürette mit 27 ccm W. vorsichtig bedeckt; dann werden 50 ccm A. ebenso vorsichtig eingetragen. An die Stelle der Einschnürungen der Cylinder werden kleine, mit A. bedeckte Uhrgläser angebracht. Treten über der Fl. rote Dämpfe auf, so beseitigt man sie, indem man an der Cylinderwand einen Tropfen A. niederfliefsen läfst. Über die weitere Verarbeitung kann auf die frühere Abhandlung des Vfs. verwiesen werden (**79**. 676). Aufser dem daselbst erwähnten Ca-Salz vermag die Glyoxylsäure noch ein wasserreicheres Salz zu bilden (mit $2H_2O$). Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig; beim Erhitzen ihrer mit Soda neutralisierten Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht ein schön krystallis. *Oxim* u. mit Phenylhydrazin ein charakteristisches *Hydrazon*. Übergiefst man letzteres mit konz. H_2SO_4, so bilden sich um die Partikelchen braune Höfe mit blaugrünen Schnüren. Wird die wss. Lsg. des Calciumglyoxylats mit Phenylhydrazin geschüttelt, so entsteht nur eine gelbe Trübung, und erst nach Zusatz von Essigsäure fällt ein Haufwerk kleiner Nadeln aus. Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dafs das Ca-Salz das gebundene W. in besonderer Form enthält und daher eine andere Konstitution besitzt wie die freie Säure.

Bei obigem Prozesse entsteht neben der Glyoxylsäure Glykolsäure; die Salze beider lassen sich infolge der verschiedenen Löslichkeiten ihrer Kalksalze leicht von einander trennen. Bei der gemeinsamen Darst. beider Säuren bilden sich zugleich ihre Ester, aus denen sich das oben erwähnte Ca-Salz gewinnen läfst. Die Salze müssen mit A. vom Glyoxal getrennt werden. Wird Kalkbrei in die k. wss. Lsg. des Salzgemisches eingetragen, so scheidet sich unter Temperaturerhöhung eine Salzmasse aus, die durch wenig W. in Glyoxylat und Glykolat getrennt werden kann. Die Benutzung des Phenylhydrazins leistet bei dieser Diagnose bessere Dienste, wie die Analyse, denn

die Glykolsäure reagiert damit nicht wie die Glyoxylsäure. — Essigsäureanhy liefert mit letzterer ein klebriges Acetat, das von W. schwer gel. und durch da allmählich in seine Komponenten gespalten wird. (Archiv d. Pharmazie **232**. 65- 12/2. [13/1.] Chem.-Techn. Lab. Darmstadt [Privat].) PROSKAU

A. Menozzi u. **G. Appiani**, *Inaktive Glutaminsäure.* Diese Säure kann d Erhitzen der gewöhnlichen Glutaminsäure mit einer Barytlsg. auf 160—170° durch Einw. von Basen oder Säuren auf inaktives Pyroglutamid oder inaktive P glutaminsäure erhalten werden. Sie scheidet sich bei der ersten Krystallisati Form weiſser, undurchsichtiger Kügelchen ab, bei weiteren Krystallisationen e man daneben noch Tetraeder und endlich nur Tetraeder. Bei dem Umkrystalli der Tetraeder tritt endlich Spaltung in die Krystalle der beiden aktiven Säure Abgesehen von der optischen Inaktivität und der gröſseren Löslichkeit in W. die inaktive Säure ganz das Verhalten der aktiven. Bei 150—160°, also bei Temperatur, wo die gewöhnliche Glutaminsäure die Linkspyroglutaminsäure gi giebt jene die inaktive Pyroglutaminsäure. Ätherifiziert man die inaktive Säure A. und HCl, behandelt dann mit alkoh. Ammoniak, filtriert und sättigt die Fl. trockenem Ammoniak, so scheidet sich inaktives Pyroglutamid ab. Penicillium glau zerstört zuerst auf der inaktiven Säure die Rechtssäure u. macht die Linkssäure *Inaktives Pyroglutamid* wurde zuerst von HABERMANN erhalten und als Glut beschrieben. Vff. geben sieben verschiedene Wege an, um diese Substanz da stellen. Sie schm. wasserfrei bei 214° und giebt mit HCl das in Nadeln kryst sierende Chlorhydrat. Beim Erwärmen mit HCl entsteht das Chlorhydrat inaktiven Glutaminsäure, das sich in die Chlorhydrate der beiden aktiven Säu spaltet. Bei Erwärmung mit 1 Mol. Barythydrat entwickelt sich Ammoniak, man erhält das Barytsalz der inaktiven Glutaminsäure. Wendet man nur die Hä des Baryts an, so entsteht das Barytsalz der inaktiven Pyroglutaminsäure, aus d man die freie Säure darstellen kann. Die Formel des inaktiven Pyroglutamids w durch I. dargestellt, wodurch die HABERMANN'sche Formel II. in Wegfall kom

$$\overset{\text{I.}}{\underset{|\text{——NH——}|}{CONH_2.CH.CH_2.CH_2.CO}} \qquad \overset{\text{II.}}{\underset{|\text{————NH————}|}{CO.CH.NH_2.CH_2.CH_2.CO}}.$$

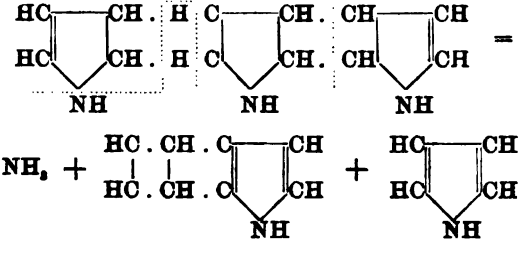
Inaktive Pyroglutaminsäure. Diese Säure wurde schon von HAITINGER darge und beschrieben. Ihre Formel leitet sich von I. ab durch Ersatz der CO-Grup durch die COOH-Gruppe.

Alle bekannten Thatsachen führen zu der Auffassung der Glutaminsäure α-Amidoglutarsäure, $COOH.CHNH_2.CH_2.CH_2.COOH$. Beim Erhitzen verliert Glutaminsäure 1 Mol. H_2O, u. zwar durch Austritt von Hydroxyl aus der Carbo gruppe, die am weitesten von der NH_2-Gruppe entfernt ist, und von H aus NH_2-Gruppe. Der Ring, der sich in den Pyroderivaten der Glutaminsäure befin ist hinreichend beständig, er öffnet sich beim Erwärmen mit Baryt und HCl, nicht beim Erwärmen mit W. allein oder mit W. und Ammoniak. (Atti R. Acc dei Lincei Roma. [5]. **3**. I. 38—44. [7/1.*].) SACHSE.

Hans Rupe, *Über Ureïde von α-Ketonalkoholen.* (Vorl. Mitt., veranlaſst du die Arbeit von TRAUBE, S. 493.) Durch Behandlung von salzsaurem Amidoac phenon mit Kaliumcyanat in wss. Lsg. bei Wasserbadtemperatur erhält man nic den Harnstoff, sondern das um H_2O ärmere Kondensationsprod., F. über 260°, in W. und org. Solvenzien, l. in Eisessig, l. in verd. NaOH u. durch Säuren da unverändert fällbar, ll. in verd. warmer HCl; mit Eisenchlorid giebt das Kond sationsprod. eine tiefbraune Lsg., welche beim Kochen verschwindet. Ammonia Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. werden durch das Kondensationsprod. reduzi

Brom bildet ein Bromid, F. 185°, HNO_3 ein Nitroderivat, F. 160°, welches durch Auflösen in NaOH und Ansäuren in eine reine Verb., F. 213°, übergeht. Essigsäureanhydrid bildet ein Monoacetylderivat, F. 157°. Vf. glaubt, dafs zuerst aus der tautomeren Form des Ketons die Verb. $CO<\begin{matrix}NH.C.C_6H_5\\NH.CH\end{matrix}$ u. dann durch Umlagerung das *Ureïd des Acetophenonalkohols*, $CO<\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\NH.CH_2\end{matrix}$, entstanden ist. — Amidocampher ergiebt mit cyansaurem Kali den entsprechenden Harnstoff, F. 169°, und zunächst kein Anhydroprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 582—84. 5/3. [22/2.] München. Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

M. Dennstedt und **F. Voigtländer**, *Überführung des Pyrrols in Indol.* Durch längere Einw. verd. Mineralsäuren wird das Pyrrol in Pyrrolrot übergeführt. Dabei geht das Pyrrol zunächst in Lsg. Unterbricht man an diesem Punkt die Einw. durch vorsichtiges Übersättigen mit Ammoniak, so erhält man eine Fällung von *Tripyrrol*, aus dem Filtrat läfst sich durch Ä. ein Öl, welches später erstarrt, neben Krystallen ausschütteln. Das Öl ist gleichfalls Tripyrrol, die Krystalle sind nach Vffn. höher polymerisiert. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit W. zerfallen sowohl das Öl, als auch die Krystalle im Sinne der Gleichung $(C_4H_5N)_3 = NH_3 + C_{12}H_{12}N_2$. Der dabei entstehende Körper ist noch nicht analysenrein erhalten, er zerfällt bei der trockenen Dest. in *Pyrrol* u. *Indol*. Auch das Tripyrrol liefert bei der trockenen Dest. Ammoniak, Indol und Pyrrol nach der Gleichung:



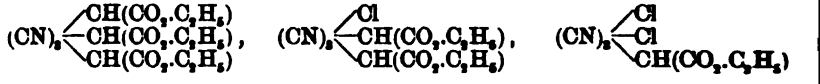
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 476—80. 5/3. [15/2.] Hamburg. Chem. Staats-Lab.) FROMM.

Eduard Jalowetz, *Über die präexistierenden Kohlehydrate des Malzes.* Um die abweichenden Angaben DÜLL's (**93**. I. 507) zu prüfen, hat Vf. seine früheren (**93**. II. 304) Unterss. wieder aufgenommen. Die durch h. A. von 90% aus dem Malz völlig ausziehbaren Kohlehydrate sind: Saccharose (ca. 3,2% für Malz mit 10% W.), Dextrose, Lävulose und eine nicht vergärbare Substanz von gleichem Drehungs- und Reduktionsvermögen wie Maltose. Bei wss. Extraktion des Malzes wird Dextrin und ein durch A. fällbarer Körper erhalten, wahrscheinlich das Gummi des Malzes. Bei länger dauernder wss. Extraktion findet Umwandlung der Stärke und Invertierung statt (Maltose, Dextrin, Dextrose). Isomaltose konnte nicht nachgewiesen werden. Die Stärke des Malzkornes ist durch das Wachstum der Gerste bereits verändert im Sinne einer beginnenden Löslichmachung. Neben der eigentlichen Diastase kommen im Malz noch ein invertierendes und ein Dextrose bildendes Ferment vor. (Mittl. d. österr. Versuchsstat. f. Brauerei u. Mälzerei Wien; Chem.-Ztg. Rep. **18**. 39. 24/2.) MUHLERT.

C. Hartwich, *Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika.* Bei der dem Vf. zugegangenen Probe fehlte die dem Tragant ein so charakteristisches Gepräge verleihende Tendenz, sich schneckenförmig einzurollen, ebenso die Längsstreifung. Neben faden- und bandförmigen Stücken besteht die Hauptmasse der Droge aus traubenförmigen

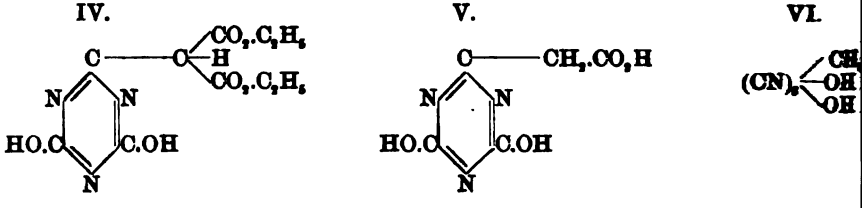
Stücken und rundlichen Knollen, dem arabischen Gummi ähnlicher sehend, wie Tragant. Die mkr. Unters. läfst am Querschnitt von der für Tragant charakteristischen zelligen Struktur keine Spur erkennen, ebensowenig war es möglich, Stärke aufzufinden. Die Droge bildet mit W. übergossen einen fast farblosen, etwas körnigen Schl. l. sich nur spurenweise in W., vollständig beim Erhitzen. Die wss. Lsg. reagiert sauer, giebt mit Bleiessig einen Nd., nicht mit Bleizucker. A. fällt den Schl. wieder aus, ebenso trockenes Ammonsulfat. Die Lsg. ist rechtsdrehend, giebt mit HNO_3 Schleimsäure und Oxalsäure, mit Schwefelsäure Furfurol. Sie besteht demnach gröfstenteils aus Bassorin u. dürfte für viele Zwecke der Pharmazie u. Technik verwendbar sein. Die aufgequollenen Massen färben sich mit Phlorogiucin u. Salzsäure schön rot; mit Pyrogallol in alkoh. Lsg. färbt sich sowohl das Gummi wie Tragant beim Kochen schwach rötlich; ersteres bleibt mit alkoh. Lsg. von Phenol, α-Naphtol bei Ggw. HCl farblos, wogegen Tragant rötlich wird. Wahrscheinlich stammt vorliegendes Gummi von einer Sterculiacee her. (Archiv der Pharmazie 243, 43—50. 12/2. [18/12. 93.].) Proskauer.

Wilhelm Kolb, *Über die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid.* Nach P. Klason gelingt es nicht, aus Cyanurchlorid u. Zinkalkyl resp. durch Einw. von Cyanurchlorid und Jodalkylen auf Natrium Cyanuralkyle zu erhalten. Vf. versuchte auf Veranlassung von Finger mittels einer Malonsäuresynthese zu Cyanurtrimethyl zu gelangen. Es konnten aus Cyanurchlorid u. Natriummalonsäureäthylester, Cyanurtrimalonsäurediäthylester (I.), Monochlorcyanurdimalonsäurediäthylester (II.) und Dichlorcyanurmonomalonsäurediäthylester (III.):



entstehen, aus welchem durch Verseifung: a. mit Kalilauge Cyanurtrimalonsäure resp. Oxycyanurmalonsäuren, b. mit Salzsäure Cyanur-, resp. Oxy- und Dioxycyanessigsäure resultieren konnten. Durch weitere Abspaltung von CO_2 konnten schliefslich Cyanurtrimethyl, resp. Oxycyanurtrimethyl auftreten.

Vf. konnte bei diesen Verss. die Bildung des di- und trisubstituierten Cyanurchlorids nicht sicher nachweisen, und scheinen sie immer zusammen zu entstehen. Bei allen angestellten Verss. fand sich das monosubstituierte Cyanurchlorid, resp. die durch Zers. gebildete *Dioxycyanurmalonsäurediäthylester* (IV.) (F. 181°, weifse, glänzende Nädelchen, ll. in A., Ä., unl. in CS_2).

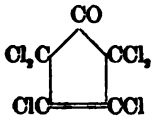


Derivate des letzteren: 1. *Silbersalze,* $C_{10}N_2H_{10}Ag_2O_6$ (weifser, krystallin. Nd., sich leicht am Licht geschwärzt; durch Fällen mit $AgNO_3$ in ammoniakhalt. W.) und $C_{10}N_2H_{12}AgO_6$ (weifs, krystallin., sich langsam schwärzend; erhalten in durch NH_3 nur neutralisierter Lsg.). — 2. *Monomethylierter Ester,* $C_{11}N_2H_{16}O_6$ (F. 168—171° gegen 148° Gelbfärbung im Roth'schen Apparat; weifse Nädelchen aus A., Ä.) erhalten aus dem einfach substituierten Silbersalz mittels CH_3J, entwickelt beim Erwärmen mit Na_2CO_3 Kohlensäure. — 3. *Dioxycyanurmalonsäure* (?) (F. 115°, Nädelchen). — 4. *Dioxycyanuressigsäure* (V.), $C_5N_2H_4O_6$ (Z. 180°, weifse Nadeln, ll.

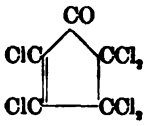
in W., verd. A.; unl. in Chlf.; wss. Lsg. stark sauer), erhalten aus dem Ester (IV) durch Erhitzen (130°; 3—4 Stunden; Rohr) mit konz. Salzsäure, giebt ein weifses, wenig lichtempfindliches, krystallin. Silbersalz, $C_5N_2H_2Ag_2O_4$. — 5. *Dioxycyanurmethyl* (VI), $C_4N_2H_4O_3 + H_2O$ (Z. 200° unter Schwärzung; sublimiert etwas bei 110°, weifse krytallin. Masse aus A. mittels Ä.), erhalten durch Kochen des Silbersalzes der Dioxycyanuressigsäure mit CH_3J in Methylalkohol, liefert das *Silbersalz*, $C_6N_2H_2Ag_2O_3$ (krystallin., wasserhaltiger, sehr lichtempfindlicher Nd.). (J. pr. Chem. **49**. 90—99. 3/2. Giefsen. Univ.-Lab. von Prof. NAUMANN.) WACHTER.

Th. Zincke, *Überführung von o-Diketochloriden in gechlorte Keto-R-pentene durch Chlorkalk.* Keines der vom Vf. dargestellten Diketochloride (s. vorig. Ref.) liefs sich durch Spaltung mit Alkali und Umlagerung der erhaltenen Säure durch Erhitzen und Oxydation (ZINCKE u. KÜSTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23** 812 und 2200) in ein gechlortes Keto-R-penten überführen, welches der $\gamma:\gamma$-Reihe, also dem Typus I. angehört; es sind nur Verbb. der $\beta:\gamma$-Reihe vom Typus II. dargestellt worden, aus dem Diketochlorid aus Diamido-m-xylol auch dieses nicht. Dagegen werden die o-Diketochloride in methylalkoh. Lsg. durch Chlorkalk leicht in Keto-R-pentene übergeführt. Hierbei entstehen $\beta:\gamma$- und $\gamma:\gamma$-Verbb. neben einander. Letztere krystallisieren gut und lassen sich leicht reinigen, erstere können durch Spaltung mit Alkali in gechlorte Säuren mit zwei Doppelbindungen übergeführt werden, welche durch Reduktion in ungesättigte Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ — Homologe der Äthylidenpropionsäure — übergehen.

I.



II.



Es wurden folgende drei $\gamma:\gamma$-R-Pentenderivate in reinem Zustande gewonnen (ringförmig nach Typus I., s. oben, zu denken):

$$CO.CCl_2.CCl{=}CCH_2.CCl_2;$$
$$CO.CCl_2.CCl{=}CCl.C(Cl.CH_3);$$
$$CO.C(Cl.CH_3)CCl{=}CCH_2.CCl_2,$$

während auf gewöhnlichem Wege die beiden $\beta:\gamma$-Ketone (Typus II.):

$$CO.CCl_2.CCl_2.C.CH_2{=}CCl.CO \text{ und}$$
$$CO.CCl_2.CCl_2.CCl{=}C.CH_2$$

dargestellt worden sind. In ihren äufseren Eigenschaften gleichen die drei $\gamma:\gamma$-Ketone durchaus dem $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_6O, sind aber viel weniger reaktionsfähig.

Die Einw. von Chlorkalk auf die Diketochloride erklärt Vf. in der Weise, dafs zuerst durch Spaltung mittels Kalkhydrat eine Oxypentencarbonsäure, $C_5X_8(CH)COOH$, entsteht, welche dann durch die unterchlorige Säure oxydiert wird, eine Oxydation, welche, wie ZINCKE und KÜSTER gezeigt haben, immer zu $\gamma:\gamma$-Derivaten führt, was mit Chromsäure nicht der Fall ist. Aufser den Ketonen bilden sich bei der Chlorkalkeinwirkung noch Säuren, welche wahrscheinlich der Fettreihe angehören. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 562—64. 5/3. [19/2.] Marburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole.* (Zehnte Mitteilung.) *Über die Ketochloride aus gewöhnlichem Phenol von* **Th. Zincke** und **C. Schaum.** Über die Ketochloride des Dihydro- und des Tetrahydrobenzols, welche durch Einw. von Chlor auf gechlorte Phenole und Aniline entstehen, liegen schon einige Mitteilungen von BENEDIKT, BEILSTEIN, LANGER u. ZINCKE u. WALLBAUM vor. Die Angaben dieser Chemiker werden vervollständigt und erweitert und das Gebiet, soweit es sich auf Derivate des gewöhnlichen Phenols erstreckt, nach allen Richtungen hin ausgebaut. *Tetrachlorketodihydrobenzol*, $C_6Cl_4H_2O$, wird vorteilhafter als nach der BENEDIKT'schen Methode (Einw. von Cl auf in HCl fein verteiltes s-Trichlorphenol)

aus Chlorkalklsg. und in Eisessig gel. Trichlorphenol dargestellt. Monokline Säu
F. 122° (BENEDIKT 119°). Eine weiter gehende Einw. von Cl auf das Trichlorph
findet nicht statt. *Hexachlorketodihydrobenzol*, C_6Cl_6O, entsteht aus den beiden He
verbb. (s. u.) durch Abspaltung von HCl, sowie durch Einwirkung von Cl auf Di
Trichloranilin (LANGER aus Cl und Pentachloranilin), Tafeln oder Nadeln von m
klinem Habitus, F. 106°. Beim Erhitzen mit Essigsäure, sowie durch Reduk
mittel bildet sich Pentachlorphenol. *Heptachlorketotetrahydrobenzole*, C_6Cl_7HO.
der Einw. von Cl auf m-Chloranilin bilden sich zwei durch ihr Verhalten s
unterschiedene Heptachlorketone. Die α-Verb., F. 98°, krystallisiert in grofsen Sä
von monoklinem Habitus, ist in Chlf., CS_2, A., Ä. ll., riecht stark campherartig.
sich bei 170° unter Bildung von Hexachlorketon und ist besonders durch ihre le
Reduzierbarkeit zu Tetrachlorphenol (ZINCKE und WALLBAUM) charakterisiert. B
Kochen mit Kaliumacetat und Eg., sowie beim Erhitzen mit A. auf 250° geht s
Pentachlorphenol über. Die β-Verb., F. 80°, krystallisiert rhombisch, spaltet b
Erhitzen Cl und HCl ab unter Bildung einer Verb. der wahrscheinlichen Z
$C_{12}Cl_8O_2$, wird durch Alkalisulfit und Jodkalium zu Pentachlorphenol reduziert u
durch Kaliumacetat in Hexachlorketon übergeführt. BEILSTEIN's (Ber. Dtsch. ch
Ges. 11. 2182) aus m-Chloracetanilid u. Chlor erhaltene Verb. C_6Cl_7HO (F. 78,5—8
dürfte ein Gemenge der beiden Isomeren sein.

Oktochlorketotetrahydrobenzol, C_6Cl_8O, wurde von BENEDIKT durch Chlorie
der Eisessiglsg. von Pentachlorphenol, später von ZINCKE und WALLBAUM du
Chlorieren von Perchlor-m-oxybenzoësäure erhalten. Läfst sich weder aus
Hexachlorketoverb., noch aus Chlorderivaten des Anilins darstellen. Grofse Krysta
F. 103° (Z. und W. 105—106°).

Die Einw. von Natriummethylat auf das Hexachlorketon und die beiden Hep
chlorketone führt zu einem eigenartigen Methylat, $C_{10}H_{12}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OCH_3)_4O$
welches schwach saure Eigenschaften besitzt, F. 142—143°; in A. und Bzn. wl.,
Bzl. zl., in Methylalkohol, Aceton und Eg. ll. Bei vorsichtigem Erhitzen geht
Verb. unter Verlust von 1 Mol. Methylalkohol in die indifferente Verb. $C_6Cl_2(OCH_3)$
über, welche bei 78° schm. und durch die Leichtigkeit charakterisiert ist, mit der
sowohl Methyl-, wie Äthylalkohol aufnimmt. Durch Reduktion mit Zinnchlorür g
sie, ebenso wie das Methylat selber in *Trichlor-o-p-dimethoxyphenol*, $C_6Cl_3(OCH_3)_2O$
F. 110°, über. Wendet man Alkalidisulfit an, so bilden sich zugleich zwei Neb
produkte: der auch durch Alkali aus der obigen indifferenten Verb. entstehe
Körper $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$, F. 159—160°, dessen intensiv gelbes Ba-Salz mit 2 Mol.
krystallisiert, und das *Trichloroxyhydrochinon* (s. u.). Die Acetylverb. des Trich
dimethoxyphenols schm. bei 65°. Wird letzteres der Oxydation mit Salpetersä
unterworfen, so entsteht eine tiefrote Verb. $C_6Cl_3(OCH_3)O_2$: *Trichlor-p-methoxy-o*
chinon, F. 93—94°, welche beim Behandeln mit starken Säuren verseift wird u. un
Umlagerung in *Trichlor-o-oxy-p-chinon*, $C_6Cl_3(OH)O_2$, übergeht. Beim Behandeln m
wss. schwefliger Säure in der Kälte bildet sich aus dem o-Chinonderivat das *Trichl*
p-methoxybrenzkatechin, $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$, F. 118°. Acetylverb., F. 103°. Das T
chlor-o-oxy-p-chinon, welches am einfachsten aus dem Methylat durch Kochen m
konz. HCl in essigsaurer Lsg. dargestellt wird, tritt in zwei Modifikationen, ei
orangeroten und einer gelben auf; letztere ist die stabile; sie schm. bei 194°. D
wss. Lsg. des Chinons ist tief violett gefärbt, beim Erwärmen mit Alkali geht es
Chloranilsäure über. Durch Reduktion mit schwefliger Säure entsteht *Trichlor-p-*
hydrochinon, $C_6Cl_3(OH)_3$, F. 160°, welches eine bei 171° schm. Acetylverb. gi
Wird die oben erwähnte Verb. $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$, welche durch Einw. von Al
aus dem Methylat, $C_6Cl_3(CH_3)_4OH$, entsteht, mit Zinkstaub in alkal. Lsg. redu
so kommt man zum *Trichlor-o-methoxyhydrochinon*, $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$, einer farblo
bei 116° schm. Verb.

Auf die vom Vf. für die beschriebenen Verbb. gegebenen Strukturformeln und ihre Begründung kann hier nicht eingegangen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 537—59. 5/3. [19/2.] Marburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf o- und p-Diamine. Überführung derselben in Diketone und Chinone.* Die für die Darst. gechlorter o-Diketone und o-Chinone geeignetste Methode der Chlorierung der salzsauren Salze von o-Amidophenolen liefert bei ihrer Anwendung auf die homologen Amidophenole der Benzolreihe infolge der Bildung einer grofsen Menge harziger Nebenprodd. weniger günstige Resultate. Viel besser gestalten sich dieselben, wenn man an Stelle der o-Amidophenole die ebenso leicht zugänglichen o-Diamine in Form ihrer salzsauren Salze anwendet. Letztere werden mit 7—8 Tln. Eg. übergossen, 1 Tl. konz. HCl zugesetzt und unter Abkühlung bis zur Sättigung Chlor eingeleitet, wobei das Salz unter Abscheidung von Salmiak in Lsg. geht. Nach 24stünd. Stehen wird die Fl. abgegossen, die Hälfte des Eg.s bei vermindertem Druck aus dem Wasserbade abdestilliert und die Lsg. zur Krystallisation gestellt. Auf diese Weise wurden die Diketochloride aus *o-Diamidotoluol, o-Diamido-m-xylol* u. *o-Diamido-β-trichlortoluol* in sehr guter Ausbeute dargestellt. Das Diketochlorid aus *o-Diamidopseudocumol* hat sich bis jetzt nicht in reinem Zustande gewinnen lassen. Diese Verbb. geben, wie sich nach den bei dem Hexachlor-o-diketo-R-hexen gemachten Erfahrungen erwarten liefs, bei der Reduktion Homologe des Brenzkatechins, welche ihrerseits durch Oxydation die zugehörigen o-Chinone liefern. Ähnlich wie die o-Diamine verhalten sich die p-Diamine; so wurde ein p-Diketochlorid aus dem α-Trichlortoluol durch das p-Diamin dargestellt. Im Äufseren gleichen die gewonnenen Diketochloride dem Hexachlordiketon, $C_6Cl_6O_2$; sie krystallisieren ebenfalls mit W., verlieren dasselbe beim Liegen über H_2SO_4 und werden flüssig. Wesentlich unterscheiden sie sich aber von genanntem Keton durch ihr Verhalten gegen Alkali. Es ist z. B. nicht möglich, das Diketon aus m-Xylol durch Alkali in eine Oxy-R-pentencarbonsäure überzuführen, es entsteht dabei eine indifferente Verb. $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$. Die Verb. aus o-Toluylendiamin giebt zwar eine Oxy-R-pentencarbonsäure, $C_5Cl_3(CH_3)OH.COOH$, dieselbe ist aber sehr unbeständig und geht rasch in einen Körper $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ über. Nur das Diketochlorid aus β-Trichlortoluol geht glatt in eine S., $C_5Cl_3(CH_3)OH.COOH$, über, aber auch diese giebt wieder eine Verb. $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$, kein Indenderivat, wie die $S.C_5Cl_6(OH)COOH$. Umlagerungen der Diketochloride auf dem von ZINCKE u. KÜSTER (Ber. **23**. 812 u. 2200) angegebenen Wege waren nicht ausführbar (s. das folgende Referat). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 560—62. 5/3. [19/2.] Marburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Oechsner de Coninck, *Die Isomerie der Nitrobenzoësäuren.* In ähnlicher Weise wie früher (**93**. I. 696. 738. 937) bei den Amidobenzoësäuren hat Vf. jetzt die Löslichkeit der drei Nitrobenzoësäuren in W. und verschiedenen organischen Mitteln bestimmt. (C. r. **118**. 471—73. [26/2.*].) SACHSSE.

Jacques Passy, *Geruch der Benzoësäure* (vgl. **93**. II. 135). Die krystallisierte Benzoësäure ist geruchlos, man braucht sie aber nur zu verdünnen, um einen den anderen Benzoëverbb. analogen Geruch zu bemerken. Die Thatsache, dafs die reine krystallisierte Benzoësäure geruchlos ist, steht nicht ausnahmslos da, denn alle Parfüme sind geruchlos, wenn sie bei der Temperatur des Vers. nicht merkbar flüchtig sind. (C. r. **118**. 481—82. [26/2.].) SACHSSE.

Paul Adam, *Natriumborsalicylat.* Man weifs schon längere Zeit, dafs Borax und Borsäure die Löslichkeit der Salicylsäure vermehren, unbekannt ist aber, ob hier eine wirkliche Verb. vorliegt. Vf. hat Borsäure und Na-Salicylat in äquimolekularen Verhältnissen in wss. Lsg. längere Zeit gekocht und dabei eine amorphe, ll. M. erhalten, die nach seiner Ansicht eine wahre Verbindung darstellt. Die Formel dieses Natriumborsalicylats kann sein:

$C_6H_4<^{O.BoO}_{CO_2Na}$ oder $C_6H_4<^{O.BoO.ONa}_{CO\,O}$.

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 204—6. 5/3.) SACHSSE.

O. Kühling, *Über die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf p-substituierte Aniline.* Die negativ-p-substituierten Aniline reagieren derart, daſs 2 Moleküle sich mit 3 Mol. eines aromatischen Aldehyds zu Derivaten des *Dihydroamidazols* vereinigen. So entstehen aus p-Nitranilin und Benzaldehyd *Dinitropentaphenyldihydroimidazol*, $\begin{matrix}C_6H_5.C.N(C_6H_4NO_2)\\ C_6H_5.\dot{C}.N(C_6H_4NO_2)\end{matrix}\!\!>\!\!CH.C_6H_5$, F. 182—183°, unl. in W. u. k. A., zll. in Eg., Bzl., Ä.; aus p-Nitranilin u. m-Nitrobenzaldehyd entsteht ein *Pentanitropentaphenyldihydroimidazol*, F. 227—228°, wendet man p-Nitrobenzaldehyd an, so entsteht das isomere *Pentanitropentaphenyldihydroimidazol*, F. über 290°. Durch Reduktion des Dinitrokörpers mit Zinn und verd. HCl gewinnt Vf. *Diamidopentaphenyldihydroimidazol*, F. 122—123°. — Auf Grund dieser Verss. glaubt Vf., das von ihm und TAUBER früher beschriebene Kondensationsprod. aus α-Naphtylamin und Benzaldehyd als ein analog gebildetes Dihydroimidazolderivat ansprechen zu dürfen. — p-Chloranilin u. p-Amidophenol geben ähnliche Kondensationsprodd. mit Benzaldehyd, aber in sehr geringen Mengen. Die durch positive Gruppen substituierten Aniline werden entweder nicht verändert oder verharzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 567—72. 5/3. 22/2.] Berlin. Org. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

Eug. Bamberger, *Nitrierung des Anilins (IV. Mitteilung über Diazoverbindungen).* Wie in den früheren Publikationen gezeigt worden ist, ist die *Diazobenzolsäure* ein in der Seitenkette substituiertes Nitranilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 471. 482; **27**. 359). Dieses Resultat ist nunmehr auf synthetischem Wege durch direkte Nitrierung von Anilin bestätigt worden. Als nitrierendes Agens diente Stickstoffpentoxyd:

$$2C_6H_5.NH_2 + N_2O_5 = 2C_6H_5.NH.NO_2 + H_2O.$$

Die frisch dargestellten Krystalle von N_2O_5 wurden geschmolzen und langsam zu einer auf — 20° abgekühlten ätherischen Lsg. von Anilin zugegeben. Die Rk. verläuft überaus heftig. Neben der als Hauptprod. entstehenden Diazobenzolsäure bilden sich Anilinnitrat, Diazobenzolnitrat, Diazoamidobenzol und o- u. p-Nitranilin. Diese Nebenprodd. wurden von einander getrennt und identifiziert.

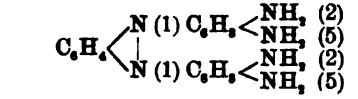
Da die Diazobenzolsäure den früheren Unterss. nach durch Reduktion in Diazobenzol übergeht, so hätte man in der mitgeteilten Synthese einen Weg, das Diazobenzol ohne Vermittlung von salpetriger Säure darzustellen.

In den früheren Mitteilungen ist darauf hingewiesen worden, wie leicht die Nitrogruppe unter dem Einflusse von Mineralsäuren aus der Seitenkette des Anilins in den Kern wandert. Im Hinblick hierauf ist es nicht unwahrscheinlich, daſs auch bei dem gewöhnlichen Nitrierungsverf. mit Salpetersäure die Nitrogruppe primär in die Seitenkette geht. Hierfür spricht auch die Erfahrung, daſs die Substitution in anderen Fällen sich thatsächlich in der Seitenkette vollzieht, wenn freie Mineralsäuren ausgeschlossen werden. Die Sulfurierung des Phenols mit Schwefelsäure giebt Phenolsulfosäure, mit Kaliumpyrosulfat Phenylschwefelsäure; Diazoamido- und Amidoazoverbb. etc. Die hier angedeuteten Gesichtspunkte legen es nahe, das Studium der Substitutionsvorgänge unter Anwendung von Säureanhydriden, Pyrosalzen etc. aufzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 584—87. 5/3. [22/2.] Zürich. Lab. des eidgen. Polyt.) MEYER.

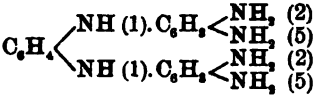
R. Bandrowski, *Über die Oxydation des p-Phenylendiamins.* Schon durch den Luftsauerstoff, rascher durch reinen Sauerstoff oder Kaliumferricyanid wird p-Phenylendiamin in ammoniakal. Lsg. oxydiert. Dem Oxydationsprod., F. 230—231°, wird in-

folge seines Wassergehaltes die Formel $C_{12}H_{16}N_6 + H_2O$, und infolge der vorliegenden Unters. die Konstitutionsformel eines *Tetramidodiphenyl-p-azophenylens* (I.) zugeschrieben. Durch Reduktionsmittel wird dieses Prod. zu einer Leukoverb. und bei stärkerer Einw. zu p-Phenylendiamin reduziert. Die Leukoverb., das *Tetraamidodiphenyl-p-phenylendiamin* (II.) sintert bei 160° und schm. gegen 230° unter Zers., ist swl. in W., unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., sein Chlorid u. sein Sulfat sind wl. in konz. Säuren. Durch Essigsäureanhydrid wird obiges Prod., $C_{18}H_{18}N_6$, vierfach acetyliert, das so entstehende Acetylderivat, F. 294°, bildet hochziegelrote Krystalle, unl. in W.,

I.

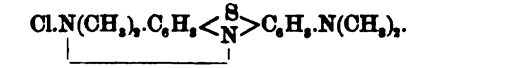


II.

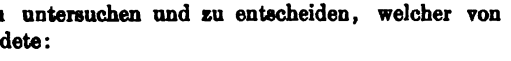


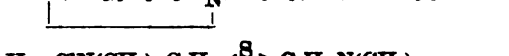
swl. in A., Ä., Bzl., l. in Eg. und Nitrobenzol, und krystallisiert mit $2H_2O$. Durch Phenylhydrazinchlorhydrat oder Schwefelammonium wird das Tetraacetylprod. unter Aufnahme von 2H zu der acetylierten Leukoverb., $C_{36}H_{32}N_6O_4$, unl. in W., swl. in A., ganz analog dem nicht acetylierten Prod. reduziert; durch Zink und Essigsäure wird das Acetylderivat reduziert und nach der Reduktion anhydrisiert. Es entsteht so das um $2H_2O$ ärmere Anhydroprod. $C_{36}H_{24}N_6O_2$, F. weit über 300°, unl. in W., wl. in A., ll. in Essigsäure. Durch diese Anhydrisierung wird die o-Stellung zweier Amidogruppen und zweier Imidogruppen im Molekül wahrscheinlich gemacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 480—86. 5/3. [10/2.] Krakau. Auszug aus den Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

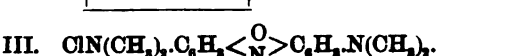
Charles Lauth, *Derivate der Oxazin- und Eurhodinreihe.* Nach den Unterss. von BERNTHSEN über die vom Vf. 1876 entdeckten geschwefelten Farbstoffe (Thionine) stellt man diese Körper dar, indem man das sulfonierte Merkaptan des Amidodimethylanilins, $C_6H_3.N(CH_3)_2.S.SO_3H.NH_2$, in Ggw. von tertiären Aminen oxydiert. Mit Dimethylanilin erhält man auf diese Weise das Methylenblau:



Vf. hat das Dimethylanilin bei dieser Rk. durch das Diäthyl- oder Dimethyl-m-amidophenol ersetzt, um ein hydroxyliertes Methylenblau zu erhalten, oder, falls sich dieser Körper nicht bildete, um die relative Stabilität der beiden Gruppen $S.SO_3H$ und OH zu untersuchen und zu entscheiden, welcher von den folgenden drei Körpern sich bildete:

I. 

II. 

III. 

30 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurden mit Zink und HCl reduziert, dann mit Na-Hyposulfit merkaptanisiert. Zu dem Merkaptan setzte man 15 g Diäthylamidophenol in Essigsäure oder HCl gelöst, und das Ganze wurde mit Dichromat oxydiert. Die stark blau gefärbte Fl. wurde zum Kochen erhitzt, und der dabei entstehende Nd. filtriert und ausgewaschen. Man reinigt denselben durch Auflösung in schwacher sd. HCl. Nach der Fällung mit NaCl l. man ihn wieder in schwacher

sd. Na_2CO_3-Lsg. und fällt mit NaCl + $ZnCl_2$. Endlich nimmt man mit sd. A. auf und gewinnt den Farbstoff durch dessen Verdunstung. Der Farbstoff ist blauviolett und schwefelfrei, er gehört also nicht der Thioninreihe an, sondern ist ein Oxazin von der Formel III. Vf. versuchte nun, diese schwefelfreie Substanz durch Oxydation eines Gemisches von Amidodimethylanilin u. Diäthylamidophenol zu erhalten. Dabei entsteht in der That eine blaue Substanz, die aber eine ganz andere Zus. hat und als Indamin:

$$ClN(CH_3)_2.C_6H_4.N.C_6H_3(OH).N(CH_3)_2$$

aufzufassen ist. Die Bildung dieses Indamins gewährt einen Einblick in die Bildung des blauvioletten Oxazins. Wenn man das Gemisch des Merkaptans und Diäthylamidophenols oxydiert, bildet sich zuerst ein thiosulfoniertes Indamin. Durch Kochen mit W. und einem Oxydationsmittel wird $S.SO_3H$ abgeschieden (das man als Sulfid oder Sulfat in der Fl. findet), und gleichzeitig wird der O des Hydroxyls an beide Kerne gebunden:

$$ClN(CH_3)_2.C_6H_3.S.SO_3H.N.C_6H_3(OH).N(CH_3)_2 + H_2O + O =$$

$$ClN(CH_3)_2.C_6H_3<\overset{O}{N}>C_6H_3.N(CH_3)_2 + H_2S + H_2SO_4.$$

Auch die folgende Thatsache entspricht dieser Anschauung. Wenn man 1 Mol. m-Amidodimethylanilin in Gegenwart von 1 Mol. des sulfonierten Merkaptans von p-Amidodimethylanilin oxydiert und nach $^1/_2$ Stunde Sieden das Prod. der Rk. mit sehr schwacher Sodalösung erschöpft, so erhält man eine rote Lsg., in der sich unzweifelhaft Tetramethyleurhodin befindet. Die Rk., die der Rk. bei Bildung des Oxazins analog ist, ist die folgende:

$$C_6H_4.NH_2.(CH_3)_2N + C_6H_3.S.SO_3H.NH_2(CH_3)_2N + O =$$

$$N(CH_3)_2.C_6H_4<\overset{N}{N}>C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2S + H_2SO_4.$$

(C. r. **118**. 473—76. [26/2.*].) SACHSSE.

A. Michaelis und **G. Schröter**, *Über das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate.* Die primären, aromatischen Amine zeigen die allgemeine Eigenschaft, daſs die Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe sich leicht durch zweiatomige anorganische Radikale ersetzen lassen, z. B. $C_6H_5N:SO$, Thionylanilin; $C_6H_5N:NCl$, Diazobenzolchlorid; $C_6H_5N:PCl$, *Phosphazobenzolchlorid.* Die letztere Verb. entsteht durch Erhitzen von trockenem, salzsaurem Anilin mit PCl_3 bei Ausschluſs von W. unter Entw. von HCl. Nach Beendigung der Rk. wird das überschüssige PCl_3 in vacuo abdestilliert, der Rückstand mit PAe. gewaschen und aus Bzl. krystallisiert. Das so entstehende *Phosphazobenzolchlorid* schm. bei 136—137° im geschlossenen Rohr, ist wl. in Ä., ll. in Chlf., l. in Bzl., sein Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Bzl. bestimmt, aber doppelt so hoch als berechnet gefunden. Vff. erinnern, daſs auch andere Verbb., z. B. Oxime im Bzl., das doppelte Molekulargewicht zeigen und halten trotz dieser Bestimmungen das Phosphazobenzolchlorid für monomolekular. Die Luftfeuchtigkeit, bez. W., zersetzt die Verb. in Anilin u. phosphorige Säure, HCl in Anilinchlorhydrat und PCl_3, Alkohol und Phenol in Anilinchlorhydrat und Phosphorigsäureester, z. B.:

$$C_6H_5N:PCl + 3C_2H_5OH = P(OC_2H_5)_3 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Mit 2 Mol. Piperidin bildet diese Verb. *Phosphazobenzolpiperidid*, $C_6H_5N:P.N.C_5H_{10}$, F. 202—203°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A., unl. in W. und NaOH. Auch diese Verb. gab bei der Molekulargewichtsbestimmung in Bzl. um das Doppelte zu hohe Zahlen. Mit 2 Mol. Anilin entsteht *Phosphazobenzolanilid*, II., F. 152—153°,

welches isomer und ähnlich dem Phosphenylphenylhydrazon, III., ist; die Zerfallsprodd. beider Verbb. sind verschieden. Demnach entsprechen dem Diazoamidobenzol, I., zwei isomere Phosphorverbb. II. und III.

I.	II.	III.
$C_6H_5N{:}N.NH.C_6H_5$.	$C_6H_5N{:}P.NH.C_6H_5$.	$C_6H_5P{:}N.NH.C_6H_5$

Mit Natriumphenolat reagiert das Phosphazobenzolchlorid unter Bildung von *Phosphazobenzolphenolester*, F. 189—190°, l. in h. Bzl., unl. in W. Mit Natriumäthylat entsteht analog der Äthylester, mit Natriumbenzylat der Benzylester, F. 105°. — Durch Einw. von Anilin, bezw. salzsaurem Anilin auf $POCl_3$ nach den Unterss. von MICHAELIS u. SCHULZE sind nach einander alle drei Chloratome durch Anilinreste ersetzbar, bei der Einw. auf PCl_3 treten nur zwei Anilinreste in Rk. Es entstehen aus:

$POCl_3$	PCl_3
$C_6H_5NH.POCl_2$	
$(C_6H_5NH)_2POCl$	$C_6H_5N{:}PCl$
$(C_6H_5NH)_3PO$.	$C_6H_5N{:}P.NHC_6H_5$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 490—97. 5/3. [19/2.*] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

W. Markownikoff, *Über die isomeren Oktonaphtensäuren (Cyclohexanmethylcarbonsäure).* Zur Reduktion der Toluylsäuren benutzte Vf. dieselbe Methode wie bei der Darst. der einfachsten Naphtensäure aus Benzoësäure (**93**. I. 88), nur wurde statt des unbequemen und kostspieligen Caprylalkohols sd. Amylalkohol genommen. Nach jeder Bearbeitung mit Natrium und Ansäuern durch Schwefelsäure wurde die alkoh. Lsg. so lange abdestilliert, bis das Thermometer den Siedepunkt des Amylalkohols anzeigte, und wird so das in der Lsg. befindliche W. viel leichter als mittels Na_2SO_4 entfernt. Nach Beendigung der Rk. wurden die alkoh. Lsgg. mit W. ausgeschüttelt, der Amylalkohol durch Kochen der wss. Lsgg. entfernt und die organischen Säuren mit Schwefelsäure direkt abgeschieden. Das durch Zusatz von H_2SO_4-Überschuſs erhaltene Produkt wurde gewöhnlich mit niedrig sd. PAe. ausgeschüttelt, die äther. Lsg. mit geglühtem Glaubersalz getrocknet und PAe. abdestilliert. Letzterer hat vor Ä. den Hauptvorteil der Unlöslichkeit in W.

Verbb. a. *o-Methylnaphtensäure* (Hexahydro-o-toluylsäure, Cyclohexanmethylcarbonsäure 1.2) (WL. SERNOFF), $C_6H_{10}(CH_3)^1(CO_2H)^2$ (F. 50—52°, K. 241—242° bei 746 mm, Nadeln aus h. W., strahlig krystallinische M. aus h. Bzl., wl. in k. W., ll. in Ä., PAe., Chlf., A., Geruch schwach, sehr schwache Säure), erhalten aus o-Toluylsäure (F. 102°, K. 258,5—259° bei 751 mm), wurde von beigemengten ungesättigten Säuren durch Oxydation mit schwacher Chamäleonlsg. befreit, lieferte als Derivate:

1. *Natriumsalz*, krystallin. Masse, mittels NaOH. — 2. *Kalksalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 1{,}5H_2O$ (durchsichtige, undeutliche Blätter, ll. in W.), eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lsg. scheidet bei ca. 100° einen beträchtlichen Teil des Salzes krystallinisch aus. — 3. *Bariumsalz* (anfangs schleimig und zähe, dann weiſses Pulver, sll. in W.), mittels $Ba(OH)_2$, wird aus konz. wss. Lsgg. beim Erwärmen in mkr. Nädelchen ausgeschieden. — 4. *Zinksalz*, kleine Nadeln aus sehr verd. wss. Lsgg. beim Erwärmen, mkr. Prismen beim Verdampfen der wss. Lsg. — 5. *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, Nadeln aus sd. W., ziemlich beständig gegen Licht. — 6. *Methyläther*, $C_8H_{13}O_2CH_3$ (K. 190° bei 769 mm, D_0^{20}. 0,9769, stark riechende, aromatische Fl.). — 7. *Amid*. $C_8H_{13}ONH_2$ (F. 180—181°, flache, glänzende Nädelchen aus h. W., wl. in k. W., zwl. in Ä., unl. in PAe., sublimiert leicht bei vorsichtigem Erhitzen), aus dem Säurechlorid mittels trockenen Ammoniaks in PAe.

b. *m-Oktonaphtensäure* (Hexahydro-m-toluylsäure, Cyclohexanmethylcarbonsäure 1.3) (HAGEMANN), $C_6H_{10}(CH_3)^1(CO_2H)^3$ (K. 245°, beim Erkalten nicht erstarrende,

ziemlich dicke, farblose Fl., swl in W., ll. in A., Ä., Chlf., PAe., D_{20}^{20}. 1,007 19), erhalten aus m-Toluylsäure durch Reduktion und Oxydation der verunreinigenden, ungesättigten Säuren mit $KMnO_4$-Lsg., liefert: 1. *Natriumsalz*, weifs, amorph. — 2. *Kalksalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 4H_2O$ (Nadeln, leichter in h. als in k. W. l.). — 3. *Bariumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$ (krystallinische Krusten aus mkr. Nädelchen, schwieriger in h. als in k. W. l.). — 4. *Zinksalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Zn + 3H_2O$? (Warzen aus mkr. Nädelchen, zll. in k. W., swl. in h. W.). — 5. *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, pulverartiger Nd. aus mkr. Nädelchen, unl. in h. W., beständig gegen Licht. — 6. *Methyläther*. $C_8H_{13}O_2CH_3$ (F. 196—197°, D_{20}^{20}. 0,958 41, starker Fruchtgeruch). — 7. *Amid*, $C_8H_{13}ONH_2$ (F. 155—156°, glänzende Blättchen aus h. W., ll. in h. W., wl. in k. W.), aus dem Ä. mittels Überschufs von gesättigtem Ammoniak bei 100° (24 Stdn., Rohr).

c. *p-Methylnaphtensäure* (Hexahydro-p-toluylsäure, Cyclohexanmethylcarbonsäure 1.4) (S. Serebrjakoff), $C_6H_{10}(CH_3)^1(CO_2H)^4$ (F. 111°, K. 246—247°, krystallinisch, weifs, sublimiert schon bei 100° in Blättchen; Blättchen aus h. wss. Lsgg., unbeständig), erhalten aus p-Toluylsäure (F. 177—179°, K 273—275°), unterscheidet sich scharf durch ihre Unbeständigkeit unter verschiedenartigen Umständen von den Isomeren. Die Säure wird verändert und wirkt dann auf Chamäleonlsg. ein, z. B. durch Dest., durch Verdampfen ihrer Lsgg. bei grofsem Überschufs von freiem oder kohlensaurem Alkali.

Derivate derselben: 1. *Natriumsalz*, kleine Nadeln. — 2. *Calciumsalz*, lange Nadeln, zwl. in k. W., etwas leichter l. in h. W. — 3. *Bariumsalz*, kleine Nadeln, in k. und h. W. fast gleich l. — 4. *Zinksalz*, krystallinische Blättchen, ll. in k. W., etwas weniger in h. W. — 5. *Silbersalz*, käseartiger Nd. — 6. *Methyläther*, $C_8H_{13}O_2$. CH_3 (K. 192—194°, D_{20}^{20}. 0,9532). — 7. *Amid* (F. 220—221°, viereckige, sehr dünne Platten aus h. W.

d. *α-Oktonaphtensäure*, $C_8H_{10}(CH_3)(CO_2H)$ (K. 237—238°, D_0^0. 1,0020, D_{20}^{20}. 0,988 05, ölartige Fl., beim Erkalten nicht erstarrend), aus Naphtasäuren ausgeschieden und durch fraktionierte Sättigung mit Alkali und Abdestillieren der freien Säure mit Wasserdampf gereinigt, scheint mit der m-Hexahydrotoluylsäure stereoisomer zu sein, jedoch ist auch die strukturisomere Formel, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ 1.1, denkbar. Derivate: 1. *Natriumsalz*, weifses Pulver. — 2. *Calciumsalz*, nadelartige Krystalle, leichter in k. als in h. W. l. — 3. *Bariumsalz*, klebrige Masse, leichter in k. als in h. W. l. (Aschan). — 4. *Zinksalz*, Warzen, wl. in k. W., etwas weniger in h. W. — 5. *Silbersalz*, flockenartiger Nd. — 6. *Methyläther* (K. 189—190° korr. — 7. *Amid* (F. 128—129°, glänzende Blättchen aus h. W.).

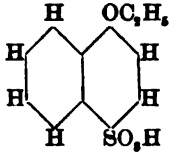
Zum Schlusse bringt Vf. eine kurze Mitteilung über Unterss. der niedriger sd. Ä. natürlicher Naphtensäuren. Es lag hierbei eine Mischung von verschiedenen Säuren von ähnlicher Siedetemperatur vor, welche sich aber durch ihre Zus. scharf unterschieden. Ihre Trennung war wegen der geringen Substanzmenge unmöglich. (J. pr. Chem. **49**. 64—89. 3/2. [Dez. 1893.] Moskau.) Wachter.

P. Heermann, *Über Naphtolätherderivate* (III.). *Sulfonierung des α- und β-Naphtoläthyläthers*. Der α- u. β-Naphtoläther werden unter folgenden Bedingungen sehr leicht monosulfiert. α-Naphtetol (1 Teil) wird mit 96—100%ig. Schwefelsäure (1 Teil) verrührt u. bis zum vollständigen Erstarren der Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Ein schliefslicher Zusatz von $^1/_4$—$^1/_2$ Teil H_2SO_4 bringt noch die geringen Mengen unveränderten Naphtetols zur Rk. Die resultierende *α₁-α₂-Naphtetolsulfosäure* (I.) (ll. in W., sehr widerstandsfähig gegen Ammoniak, wss. und alkoh. Kalilauge), wird durch Lösen der Reaktionsmasse in wenig h. W., Filtrieren und Ausfällen mit Kochsalz in Form ihres *Natriumsalzes* (glänzende Blättchen, zl. in W., Essigsäure) erhalten. Mit Salpetersäure liefert dieselbe, entsprechend ihrer Konsti-

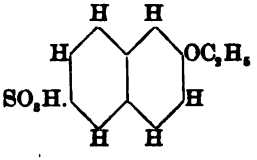
tution α_1-α_2-Nitronaphtoläther (**91**. II. 628), resp. α_1-β_2-α_2-Dinitronaphtoläther (**91**. II. 628), mit rauchender Schwefelsäure entsteht schon bei —10° ein Gemenge von Naphtolsulfosäuren.

Unter denselben Bedingungen wird β-Naphtoläther zu der β_1=β_2-*Naphtetolsulfosäure* (II.) (Äther der SCHÄFFER'schen Säure) (Geruch aromatisch ananasartig?, sehr widerstandsfähig gegen alkoh. Kali und Ammoniak) sulfiert, welche ebenfalls aus der Lsg. in wenig h. W. mit Kochsalz als *Natriumsalz* (wl. in W., Eg.) ausgefällt wird.

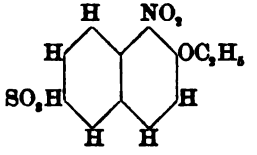
I.



II.



III.

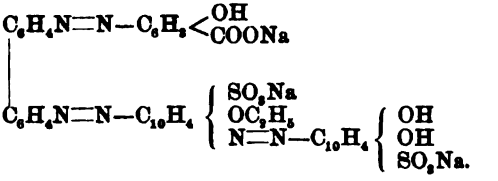


Hierbei konnte ein Auftreten der $\beta_1 = \alpha_1$-Naphtolsulfosäure als Nebenprod. nicht beobachtet werden. Mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) liefert der β-Naphtoläther selbst bei —10° nur Sulfosäuren des freien Naphtols, und zwar β_1=β_2-Naphtolsulfosäure, β_1=β_2=α_1- und β_1-α_2=β_2-Naphtoldisulfosäuren (G- und R-Säure).

Die α- u. β-Naphtetolsulfosäuren liefern mit Diazoverbb. keine Farbstoffe. Mit Salpetersäure giebt die β-Naphtetolsulfosäure zum Unterschied von der α-Säure (s. o.) eine Nitrosulfosäure, und zwar α_1-β_1=β_2-Nitronaphtolsäthersulfosäure (III.), welche mittels Zinkstaub und Essigsäure, Salzsäure etc. zur Amidoverbindung reduziert wird.

Letztere liefert diazotiert mit Naphtolsulfosäuren Farbstoffe, verbindet sich mit Diazoverbb. zu Farbstoffen u. läßt sich als solche weiter diazotieren u. kopulieren.

Es resultieren so grüne substantive, zugleich aber auch chromziehende Farbstoffe von bedeutender Echtheit, z. B.:



(Benzidin, Salicylsäure, Amidonaphtetolsulfosäure, verschiedene Dioxynaphtalinsulfosäuren). (J. prakt. Chem. [2.] **49**. 130—34. 3/2. [Januar.].) WACHTER.

Th. v. Smoluchowsky, *Über die Zersetzung der α'-Oxynikotinsäure durch nascierenden Wasserstoff.* Je nach der Konzentration der Lsgn. u. nach ihrer Alkalität werden die verschiedenen Prodd. der Einw. von Natriumamalgam in wechselnden Quantitäten gebildet. Durch komplizierte Verfahren von den anorganischen Beimengungen befreit, wird ein saurer Sirup von Vf. gewonnen, aus welchem zwei Substanzen krystallisiert zu erhalten sind. Durch ihre Löslichkeit in Essigäther getrennt, erweist sich die stickstofffreie Substanz als *Iso-α-Methylglutaconsäure*, F. 141°, deren Bariumsalz sll. in W., deren Silbersalz aus der wss. Lsg. der Säure und Silberoxyd oder aus ammoniakal. Lsg. der Säure mit Silbernitrat gewonnen wird. Durch Einw. von Brom entsteht aus dieser Säure ein Dibromid, F. 160°, durch Einw. von HJ entsteht unter Addition von Wasserstoff *α-Methylglutarsäure*, F. 77°. Da die Iso-α-Methylglutaconsäure von der α-Methylglutaconsäure von CONRAD u. GUTHZEIT verschieden ist, glaubt Vf., auf Grund ihres Verhaltens ihr die Formel:

$HOOC.C : CH.CH_2.COOH$
$\dot{C}H_2$

zuschreiben zu müssen. Das neben dieser Säure entstehende stickstoffhaltige Pro F. 183—184°, krystallisiert mit H_2O und erweist sich als das Amid obiger Sä indem es durch Barytwasser in Ammoniak und das Bariumsalz jener Säure sp werden kann. Die sirupösen Mutterlaugen, aus denen diese zwei Verbb. krystallisi sind, wurden bisher ohne Erfolg untersucht, nur wurde festgestellt, daſs in dessel nicht die δ-Oxy-α-Methylglutarsäure enthalten sein kann. (Monatshefte f. Chemie 55—71. 20/2. [14/12.* 93.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

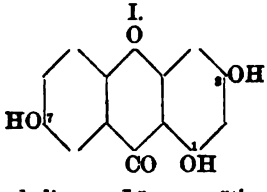
Zd. H. Skraup und **F. Konek v. Norwall**, *Über neue Verbindungen der Chin alkaloide mit Äthyljodid.* (Vgl. **93**. II. 823,) Beide Stickstoffatome der Chinaalkalo sind nach den Unterss. der Vff. tertiär. Die freien Alkaloide nehmen zunächst 1 Mol. Jodäthyl unter Bildung von quaternären weiſsen Additionsprodukten a Auch die jodwasserstoffsauren Alkaloide nehmen 1 Mol. Jodäthyl auf unter Bild von jodwasserstoffsauren Additionsprodukten, welche bei vorsichtiger Behandlung m Alkalicarbonaten HJ abgeben unter Zurücklassung isomerer quaternärer gelbe Additionsprodd. Zum Unterschiede werden die weiſsen Verbb. *Jodäthylalkaloide*, di gelben *Alkaloidäthyljodide* genannt. Im Gegensatz zu den bisher bekannten weiſs Jodäthylaten reagieren die gelben alkal. und werden durch Alkalien leichter ners. al die ersteren. Wie die weiſsen Verbb. werden auch die gelben durch Silberoxyd ent jodet und in stark basische Verbb. verwandelt; diese letzteren wurden zwar nicht isoliert, aber durch HJ in die ursprünglichen Prodd. zurückverwandelt.

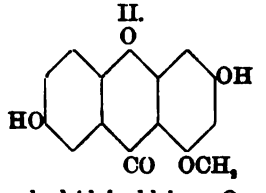
Die weiſsen Jodäthylate nehmen HJ auf und bilden isomere Jodhydrate, d durch Alkalien wieder die weiſsen Verbb. zurückliefern. Demnach geschieht die ers Addition, gleichviel ob Jodäthyl oder HJ addiert wird, immer an demselben Stic stoffatom. Dieses Stickstoffatom ist das stärker basische und dasjenige, welches d sog. zweiten Hälfte der Alkaloide angehört. Das andere schwächer basische Stic stoffatom ist dasjenige, welches der sog. ersten Hälfte angehört, welche bei der Oxy dation in Chinolincarbonsäuren etc. übergeht. Demgemäſs stimmen die gelben Alkaloidäthyljodide in den Eigenschaften mit den Jodäthyladditionsprodukten des Chinolins und seiner Derivate überein. Jodwasserstoffsaures Cinchoninjodäthyl ver liert bei 200° Jod und schm. unter Zers. bei 245—250°, es verwandelt sich durch Alkalien in *Cinchoninjodäthyl*, orangerote Nadeln, die bei 170° sich schwärzen, bei 184° schm., alkal. reagieren, mit Alkalien sich beim Erhitzen kompliziert zers., mit Silberoxyd eine Base liefern, die durch HJ in das Cinchoninjodäthyl zurückverwandelt wird. Mit Jodäthyl reagiert das Cinchoninjodäthyl leicht unter Bildung desselben *Cinchonindiäthyljodids*, F. 267°, welches schwieriger aus Jodäthylcinchonin und Jod äthyl entsteht. Das isomere jodwasserstoffsaure Jodäthylcinchonin, F. 220—22 enthält Krystallwasser und verwandelt sich mit NH_3 in das weiſse Jodäthylcinchon F. 259—260°. Jodwasserstoffsaures Cinchonidinjodäthyl schm. bei 243° und lief mit NH_3 *Cinchonidinäthyljodid*, F. 175°; das letztere liefert mit Jodäthyl das v Claus auf anderem Wege gewonnene Cinchonidindijodäthyl, F. 255°. Vff. finden i Gegensatz zu Claus diese Verb. wasserfrei. Das isomere jodwasserstoffsaure Jod äthylcinchonidin schm. bei 231° unter Zers., enthält Krystallwasser und geht durch NH_3 in das weiſse Jodäthylcinchonidin, F. 261°, über. Das jodwasserstoffsaure Chininäthyljodid krystallisiert aus W. in bräunlich-gelben Blättchen, F. 75—80°, aus A. in gelben Krystallen, F. 234°. Beide Modifikationen sind identisch, nur enthält die erstere Krystallwasser. Durch Soda geben beide in *Chininäthyljodid*, F. 9 welches mit $3H_2O$ krystallisiert, über. Diese letztere Verb. addiert leicht, das isom Jodäthylchinin schwerer Jodäthyl; dabei geben beide das gleiche *Chinindijodäthyl* F. 140°, welches mit $3H_2O$ krystallisiert. Das jodwasserstoffsaure Chinidinäthyljodid

wurde bisher nicht erhalten. Das *Chinidindijodäthyl*, F. 134°, krystallisiert mit $3H_2O$. (Monatshefte f. Chemie **15**. 37—52. 20/2. [14/12.* 93.] Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

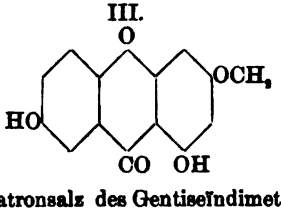
Charles Lepierre, *Ein neues Ptomaïn aus einem verdorbenen Käse.* Der betreffende Käse aus Schafmilch hatte bei den Personen, die ihn gegessen hatten, schwere Verdauungsstörungen hervorgerufen. Toxalbumine konnten darin nicht nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich ein Ptomaïn in kleinen Mengen nachweisen. Dasselbe hatte die Zus. $C_{16}H_{14}N_2O_4$ und ließ sich in guten Krystallen erhalten. Mit der Nahrung einem Meerschweinchen eingegeben, rief es Diarrhöe hervor. Dagegen verursachten 5 cg des Chlorhydrats, in die Vene eines Kaninchens injiziert, keine wahrnehmbaren Störungen. (C. r. **118**. 476—78. [26/2.*].) SACHSSE.

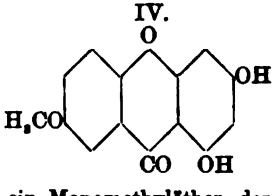
St. von Kostanecki und **J. Tambor**, *Synthese des Gentisins.* Durch Entmethylieren des Gentisins entsteht das *Gentiseïn*. Der Dimethyläther des letzteren und der Monomethyläther des ersteren sind identisch; das Natronsalz dieser beiden Methyläther giebt mit Benzoylchlorid denselben Benzoylgentisinmonomethyläther (Benzoylgentiseïndimethyläther), F. 197°. — Wenn man Gentisinsäure und Phloro-





glucin und die zur Lösung nötige Menge Essigsäureanhydrid in kleinen Quantitäten vorsichtig destilliert, so erhält man *1,3,7-Trioxyxanthon*, I., F. 315°, welches sich durch seinen F., die Natriumamalgamreaktion, das Anfärben von Thonerdebeize, durch seinen Krystallwassergehalt und endlich durch seine Acetylverb., F. 226°, mit *Gentiseïn* identisch erweist. Durch Erhitzen je eines Moleküls Gentiseïn, Kalihydrat und Jodmethyl auf 100° während mehrerer Stunden entsteht neben dem oben er-





wähnten Natronsalz des Gentiseïndimethyläthers ein Monomethyläther, der sich durch seinen F. 267°, seine Rk. mit Natriumamalgam, sein Acetylderivat, F. 196,5°, seine Benzoylverb., F. 192°, als identisch mit dem natürlichen *Gentisin* erweist. Von den drei für das Gentisin möglichen Formeln II., III., IV. schließen Vff. die Formel II. aus, da bei den Oxyxanthonen das in o-Stellung zum Carboxyl stehende Hydroxyl nicht methyliert wird. Zwischen den zwei übrigen Formeln ist noch nicht entschieden. (Monatshefte f. Chemie **15**. 1—8. 20/2. [16/11*. 93.] Bern. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Guichard, *Untersuchung der Hefe.* Reine, frische Hefe enthält 72% W. und flüchtige Stoffe. Sie verliert einen großen Teil dieses W. an der Luft u. fast alles über Schwefelsäure. Das D. der Hefe, in einem Gemisch von A. u. Chlf. bestimmt, ist 1,180. Sie enthält nur Spuren von Stärke, künstliche Hefe enthält viel mehr Stärke, im allgemeinen zwischen 12—18%, die ihr künstlich zugesetzt wird. Die

Menge der Aschenbestandteile ist sehr schwankend. Vf. beschreibt außerdem e Apparat zur schnellen Bestimmung der Gärkraft der Hefe. (Bull. Soc. Chim. P [3.] **11**. 230—39. 5/3.) Sac

E. Lacour, *Die Reinigung der Chamberlandfilter.* Guinochet (S. 168) hat Versa. mit dem Chamberlandfilter sowohl in der von André, als auch von Nel angegebenen Form ausgeführt. Hierbei kommt er zu Ergebnissen, welche mit ungünstigen des Vfs. (Rev. d'Hyg. 1892. 20/6.) nicht übereinstimmten; die Differ legt er in der Weise aus, daſs in des Vfs. Versa. die äuſseren Teile der Bougies alle dieselben einschlieſsenden Metallteile nicht genügend sterilisiert wären. Durchwachsen der Keime hält Guinochet für ausgeschlossen. Vf. hat aus di Grunde seine Versuche unter Verwendung eines das Bakter. coli com. enthalt W. und unter einem Druck von 2 Atmosphären wiederholt. Vom ersten bis vi Tage war das Filtrat keimfrei; am vierten Tage enthielt es 116 Keime im Ku zentimeter, am fünften 216, am sechsten 376, am siebenten 880 und am zwö Tage 1860 Keime pro Kubikzentimeter, während vor der Filtration im Kubik meter 1620 Keime waren. Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher alle Morgen Bougies nach André's Vorschrift gereinigt wurden, führte zu gleichen Ergeb Betrachtet man die Einzelheiten der Versa. von Guinochet und des Vfs., so man, daſs die Ergebnisse in allen Punkten übereinstimmen u. nur hinsichtlich der A legung über den Einfluſs, welchen der Druck u. die Filtrationsgeschwindigkeit au differieren. Die Reinigung der Kerzen ist unter allen Umständen häufig zu wiederhol auch die Wahl des Kaliumpermanganats ist, trotzdem dasselbe noch manche Na teile besitzt, eine glückliche zu nennen. Die Resultate werden aber selbst bei öf Reinigung keine günstigen sein, wenn nicht die Struktur der Kerzen eine gl mäſsige ist. Manche Bougies lassen infolge ihrer Porosität mehr Keime durch, andere dichter konstituierten. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 159—63.) Proskauer.

Moritz Traube, *Einfaches Verfahren, Wasser in groſsen Mengen keimfrei machen.* Chlorkalk in einer Menge von 0,43 mg (enthaltend 0,11 mg wirksames Cl zu 100 ccm stark bakterienhaltigem W. zugesetzt, tötet innerhalb 2 Stunden (w wahrscheinlich schon früher) die darin vorhandenen Mikroorganismen. Die Entfern des Chlorkalkes kann mit Natriumsulfit vorgenommen werden. Das überschüs Sulfit wird nach 12—14 Stdn. durch den im W. enthaltenen Sauerstoff zu Natriumsul oxydiert. Da es sich hier nur um geringe Mengen Sulfit (0,21 mg pro 100 ccm W handelt, hat das entstandene Sulfat keine schädliche Wirkung auf den Organis und ist auch durch den Geschmack nicht wahrnehmbar. Durch diese Zusätze h das W. keine wesentliche Steigerung seiner Härte erfahren und enthält schlieſs nur solche Salze, welche von Hause aus in ihm vorhanden sind.

Zur Sterilisierung von 1 Million cbm W. wären ca. 85 Zentner Chlorkalk u 40 Zentner Na_2SO_3 erforderlich. Der Gehalt an Chlorkalk in bakterien- und organischer Substanz reichem Wasser hatte nach zweistündiger Versuchsdauer u um 9,1% abgenommen, wogegen die Oxydierbarkeit nur unerheblich vermind war. Es wirkt also der Chlorkalk rascher auf die Bakterien, als auf die übri organischen Stoffe ein. Es dürfte nicht zweifelhaft sein, daſs auch auf die w widerstandsfähigen Mikroorganismen vom Chlorkalk eine schnell abtötende Wirku hervorgebracht wird. (Z. Hyg. **16**. 149—50. 8/2. [Dez. 1893.] Berlin.) Proskauer.

Hugo Salus, *Über das Verhalten der Choleravibrionen im Taubenkörper und ih Beziehungen zum Vibrio Metschnikoff.* Nach Pfeiffer und Nocht (**91**. I. 91. 3 ist der Metschnikoff'sche Vibrio für Tauben äuſserst pathogen, während die Chole bacillen für diese Tiere so gut wie keine Virulenz besitzen; es besteht aber k wechselseitige Immunität der mit Vibrio Metschnikoff vorgeimpften Tiere ge Cholera asiatica und umgekehrt. Demgegenüber glaubt Vf., aus seinen Versa. folg

zu müssen, daſs der Vibrio Kochii im virulenten Zustande auch für Tauben eine sehr hohe Virulenz besitze; die durch die Cholerabacillen erzeugte Erkrankung beruht bei dieser Tierspezies auf Infektion, die eingebrachten Keime vermehren sich lebhaft im Blute, und der Prozeſs verläuft als Septikämie. Auch ist es sehr wohl möglich, eine wechselseitige Immunität der mit dem Vibrio METSCHNIKOFF vorgeimpften Tauben gegen den Vibrio der Cholera und umgekehrt zu erzeugen. (Arch. Hyg. **19**. 333—46. Hyg. Inst. d. Univ. Prag.) PROSKAUER.

P. Cazeneuve, *Über die mikrobentötende Kraft des Gallanilids oder Gallanols.* In starken Dosen tötet das Gallanol die Mikroorganismen. In Legg. 1 : 1000 vermindert das Gallanilid die Vegetation einiger Arten, hält die anderer ganz auf, bleibt aber auch bei einigen ohne Einw. auf die Vegetation. Indessen selbst in Legg. 1 : 5000 hebt das Gallanilid fast gänzlich die pathogenen Fähigkeiten der Bakterien auf. Geringe Mengen von Gallanilid töten die Cholerabakterien. Das Gallanilid mindert die faulige Zers. der Eier und des Blutes, verlangsamt das Gerinnen der Milch und übt in Dosen von 0,5 g auf den Liter eine deutliche Einw. auf das Milchsäureferment aus. Das Gallanilid ist, weil unl., per os genommen ungiftig, selbst in Dosen von 5 g bei Erwachsenen. In alkalischer Lsg. in die Blutbahn gespritzt, wirkt es giftig. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **11**. 81—82. 22/11. 93.) FROMM.

P. Schilow, *Einfluſs des Wasserstoffsuperoxyds auf einige pathogene Mikroorganismen.* Das benutzte H_2O_2 wurde aus dem Handelspräparat durch Ausschütteln mit Ä. dargestellt, war frei von Salzen und Mineralsäuren und ließ sich in konz. Form gut aufbewahren. Cholerabacillen wurden bei Ggw. von $^1/_{200}$% H_2O_2 in 3 Min. getötet, $^1/_{10\,000}$% H_2O_2 verhinderte das Wachstum. $^1/_{200}$% H_2O_2 tötete Typhusbacillen in 10 Min., $^1/_{1000}$% H_2O_2 in 3 Stdn.; $^1/_{15\,000}$% H_2O_2 verhinderte schon das Wachstum. Milzbrandsporen wurden bei 14% in 3 Min., bei 8—3% in $<$ 30 Min. bei 1% in $>$ 1 Stunde, bei $^1/_2$—$^1/_4$% in $<$ 18 Std. getötet. Die Stoffwechselprodd. von Staphylococc. pyog. aur. zers. H_2O_2 und beeinträchtigen die antibakterielle Einw. — Vf. glaubt, daſs H_2O_2 als solches wirke und nicht erst durch das aktive O-Atom. H_2O_2 wirkt ähnlich wie $HgCl_2$, aber weit stärker als Carbolsäure auf pathogene Mikroorganismen. (Pharm. Ztschr. f. Rußland **33**. 99.) HEFELMANN.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen* (Fortsetzung von **91**. II. 472). Vf. hat die *Hemicellulosen* aus Sesamkuchen, Maiskleie u. blauen Lupinen untersucht. a. Sesamkuchen. Der Rückstand, den dieselben nach der Behandlung mit kalter, sehr verd. Natronlauge hinterlassen, liefert beim Kochen mit $2^1/_2$%iger Schwefelsäure eine Pentose, wahrscheinlich *Arabinose*. Nach dem Verfahren von DE CHALMOT und TOLLENS berechnet sich der Pentosangehalt jenes Rückstandes auf 11,25%. b. Maiskleie. Aus dem Rückstande wurde hier durch verd. Schwefelsäure *Xylose* gewonnen, die Mutterlaugen von den Xylosekrystallisationen enthielten wahrscheinlich eine geringe Menge Galaktose. Der Pentosangehalt des Rückstandes betrug 43,37%.

c. Samen der blauen Lupine. Dieselben enthalten ein Galaktan und ein Pentosan, das Pentosan in weit geringerer Menge, so daſs die daraus entstehende Pentose auch nicht rein dargestellt werden konnte. Das Verhalten der Hemicellulose in den blauen Lupinen stimmt mit dem der Hemicellulose in den gelben Lupinen überein. Sie löst sich rasch in heiſser, stark verd. Schwefelsäure, langsam schon in 10%iger HCl. Durch k. 5%ige Natronlauge wird sie langsam angegriffen, löst sich aber beim Kochen ziemlich schnell auf. Bei Behandlung mit Diastase liefert sie

keinen Zucker. Die in den Lupinensamen enthaltenen Hemicellulosen sind ausgezeichnet durch geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren sowohl, wie gegen Oxydationsmittel. Sie unterscheiden sich im Verhalten gegen diese Agenzien nur wenig vom Stärkemehl. Doch stehen die in der Weizen-, Roggen- und Maiskleie enthaltenen Hemicellulosen in dieser Hinsicht der Hemicellulose aus Lupinen nur wenig nach. Andere Hemicellulosen dagegen, z. B. die der Palmkernkuchen, sind widerstandsfähiger. Man kann demnach nicht behaupten, daſs alle Zellwandbestandteile, die wegen ihrer Leichtlöslichkeit in den heiſsen, verd. Mineralsäuren zu den Hemicellulosen gerechnet werden können, bei Behandlung der Zellfasern mit den oben genannten Agenzien vollständig entfernt werden.

Mannosocellulose. Vf. hat früher mitgeteilt, daſs die aus Kaffeebohnen, Sesamkuchen u. Cocosnuſskuchen dargest. Präparate bei der Hydrolyse neben Traubenzucker Mannose lieferten. Die Muttersubstanz der Mannose hat Vf. als Mannosocellulose bezeichnet. Mit diesem Namen bezeichnet also Vf., wie er gegen GILSON (**93**. II. 530) bemerkt, eine Cellulose, die bei der Hydrolyse Mannose, und nicht eine solche, die dabei Mannose u. Dextrose liefert. GILSON hat dafür den Namen *Paramanan* eingeführt, es ist aber wahrscheinlich, daſs das Paramanan GILSON's nicht mit der Mannosocellulose des Vfs. identisch, sondern ein Hydrat derselben ist, worauf die elementare Zus. hinweist. Die Mannosocellulose wird weder durch das F. SCHULZE'sche Reagens, noch durch HOFFMEISTER's Gemisch von HCl und K-Chlorat, noch durch das von LIFSCHÜTZ angegebene Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, noch durch Erhitzen mit Ätzkali auf 180° zerstört, wonach sie mit Recht für eine cellulosähnliche Substanz erklärt werden muſs.

Vf. zeigt schlieſslich, daſs die Klassifikation der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlehydrate, die man auf ihr Verhalten gegen jodhaltige Reagenzien und andere Rkk. gründen könnte, noch groſsen Schwierigkeiten begegnet. Die Cellulosen, die Hemicellulose, die schleimgebenden Zellwandbestandteile und das Amyloid bilden eine Reihe chemisch verwandter Substanzen, deren Endglieder sich zwar in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agenzien, Oxydationsmittel etc. sehr stark unterscheiden, zwischen deren einzelnen Gruppen aber Übergangsglieder stehen, welche die Klassifikation erschweren. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 38—69. 20/2. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

W. Küster, *Über chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Hämatin.* Aus durch A. zers. Blut, ferner aus zers. Oxyhämoglobin, endlich aus unzers., aber durch 93% A. verändertem Oxyhämoglobin des Pferdes läſst sich ein amylalkoholhaltiges salzsaures Hämatin gewinnen. Dieses Hämatin entspricht der Formel $(C_{37}H_{31}ClNFeO_3)_x.C_5H_{12}O$, wobei x zwischen bestimmten Grenzen schwankt. Bei 130—135° verlieren die Häminkrystalle den Amylalkohol, längeres Trocknen ist mit merklicher Oxydation verknüpft. Aus reinem Oxyhämoglobin vom Pferde, welches durch A. eigentümlich verändert ist, läſst sich durch HBr und absoluten A. ein bromwasserstoffsaures Hämatin, $C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3.C_2H_5OH$, gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 572—78. 5/3. 10/2. Tübingen. Physiol. Chem. Institut.) FROMM.

E. Pollacci, *Über die Wasserstoffabgabe der Pflanzen.* Traube und junge Zweige von Weinsorten, sowie verschiedenartige andere Pflanzenteile wurden aufgeschnitten und in Gläsern mit etwas W. in Berührung mit Schwefel bestreut. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff, der also nur nascierendem, aus den Pflanzenteilen entwickeltem Wasserstoff seine Entstehung verdanken kann. Die H-Entw. ist am stärksten bei kräftig wachsenden Pflanzenteilen. (Corso di chim. medico-farmac. **1**. 101; Chem.-Ztg. Rep. **18**. 44. 24/2.) MUHLERT.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 7. **Hans Trog,** *Studien über den Perubalsam und seine Entstehung.* Die Unterss. erstrecken sich sowohl auf die

chem. Zus. des Balsams, als auch ganz besonders auf das Harz desselben, ferner auf die chem. Stoffe der Rinde von Myroxylon Pereirae. Die Trennung des Harzes geschah nicht mit Alkali, sondern mit CS_2, die weitere Reinigung durch Äther u. Sodaausschüttelungen. Das *Cinnameïn* liefs sich vom Harz durch Petroleumäther trennen. Dasselbe ist zu 62—64% im Perubalsam enthalten, verleiht diesem seine ölige Beschaffenheit und hält ca. 30% Harz in Lsg. Durch wiederholte fraktionierte Destillation im CO_2-Strome wurde ein bei 300° farblos übergehender Anteil erhalten, der nicht mehr ganz den Geruch des ursprünglichen Cinnameïns besafs und schwach sauer reagiert; die vorhandene Zimmtsäure liefs sich durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten. Durch Verseifung wurde es in Benzylalkohol und Benzoësäure gespalten. Zimmtsäurebenzylester war im teerigen Destillationsrückstande nur in geringer Menge vorhanden; Styracin konnte Vf. darin nicht nachweisen, wohl aber fand er geringe Mengen eines bei 80° schm. Körpers, der wahrscheinlich aus dem Korke der Rinde herstammendes Wachs war. Zimmtsäurepropylester (LÜDY **93**. II. 333. 615) liefs sich im Cinnameïn ebenfalls nicht nachweisen.

Das durch CS_2 ausgeschiedene Harz wurde bis zum Verschwinden der sauren Rk. mit CS_2 gewaschen, in A. gelöst, der Rückstand dieser Lsg. mit 2%iger Natronlauge aufgenommen u. mit CO_2 gefällt. Letztere Operation wurde wiederholt. So wurde es als hellbraunes, leicht aromatisch riechendes Pulver erhalten, ll. in A., Alkalien, Chlf., Eg. u. Aceton, das mit W. bei ca. 70—80° unter Zusammenballen schmilzt. Mit W. gekocht, nimmt dieses saure Rk. an, und es scheiden sich kleine, sauer reagierende Kryställchen aus; W. scheint eine Spaltung des im Harze wahrscheinlich vorhandenen Harzesters zu bewirken. Derselbe läfst sich erst durch tagelanges Verseifen spalten, ein Vers., der an dem nach KRAUT'scher Vorschrift dargestellten Harze ausgeführt wurde, und bei welchem Zimmtsäure entstand. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **232**. 70—80. 12/2. [3/8. 93]. Pharm. Inst. Bern.) PROSKAUER.

N. Zuntz, *Zur Wertschätzung des Zuckers als Nährstoff.* In einem Vortrage hat der Holländer BIRNIE darauf hingewiesen, dafs häufiger Genufs kleiner Mengen von Zucker das Ertragen körperlicher Strapazen in hohem Mafse erleichtert, und von dieser Thatsache fängt man bereits an, in Sportkreisen immer mehr Nutzen zu ziehen. Vf. benutzt diesen Anlafs, um seine eigenen Arbeiten in einer gemeinfafslichen Weise den an der Zuckerindustrie interessierten Kreisen zugänglich zu machen. Behufs Leistung einer Muskelarbeit von genau bekannter Gröfse liefs Vf. Tiere, resp. Menschen eine schiefe Ebene hinansteigen, die so konstruiert war, dafs die geleistete Steigarbeit und der zurückgelegte Weg genau gemessen werden konnte, und dafs das Tier, trotzdem es stetig bergauf stieg, doch seinen Ort im Raume nicht änderte. Dadurch wurde die Aufsaugung und Messung der Atemluft möglich, deren Analyse zur Kenntnis des O-Verbrauches und der CO_2-Ausscheidung führte. Hieraus liefsen sich selbstverständlich die zers. Stoffmengen u. daraus die bei diesen Umsetzungen entstandenen Kraftmengen genau bestimmen.

Bei der Leistung der Muskelarbeit kann niemals der ganze Energievorrat der umgesetzten Nährstoffe als mechanische Arbeit nutzbar werden. Wie bei allen Kraftmaschinen wird auch in den Muskeln bei der Krafterzeugung regelmäfsig auch Wärme auf Kosten der umgesetzten Stoffe erzeugt. Gerade wie bei den Maschinen kann man die Güte der Muskeln als Krafterzeuger dadurch ausdrücken, dafs man das Verhältnis der in ihnen freiwerdenden Wärme zur gleichzeitig erzeugten Kraft ermittelt. Nach diesem Mafsstabe gemessen, erweist sich der tierische Organismus als eine vorzügliche Kraftmaschine. Die Unterss. des Vfs. haben gelehrt, dafs mehr als ein Drittel der gesamten im Dienste der Muskelarbeit umgesetzten Energie als nutzbare, mechanische Arbeit zu Tage kommt, während bei unseren Dampfmaschinen nur 5—20% des Heizwertes der Kohlen als Arbeit gewonnen wird.

Durch vielfache Erfahrung ist festgestellt, daſs das Eiweiſs bei genügender Ernährung sich annähernd in dem Maſse, wie es mit der Nahrung aufgenommen wird, am Stoffwechsel beteiligt. Man kann daher durch reichliche Eiweiſszufuhr bewirken, daſs die Muskelarbeit durch Eiweiſs allein bestritten wird. Das war annähernd der Fall, als Vf. seinen Versuchshund von 27 kg Gewicht mit 200 g Fleischmehl u. 700 g frischem, gehacktem Pferdefleisch täglich fütterte. Immerhin wurde während der Arbeit noch eine mäſsige Menge Fett neben dem Eiweiſs zers. Das Tier brauchte, um seinen Körper auf der im Winkel von 10° ansteigenden Bahn 1 m weit zu bewegen 16,82 ccm O pro Minute. Da es mit den ihm angelegten Schlauchleitungen 29 490 g wog, so brauchte es zur Fortbewegung von 1 kg um 1 m 0,57 ccm, die bei dieser Art von Zers. einer Wärmeproduktion von 2,58 Cal. entsprechen. In derselben Weise wurde gefunden, daſs das Tier, wenn es die Muskelarbeit wesentlich durch Verbrennung von Fett bestreitet, pro Kilogramm und Meter 0,53 ccm O verbraucht. Dies ist etwas weniger als bei vorwiegender Verbrennung von Eiweiſs, u. dieser geringeren O-Menge entsprach auch ein geringerer Wärmewert, nämlich 2,43 Cal. Der O-Verbrauch bei Verbrennung von Rohrzucker im Organismus war endlich pro Kilogramm u. Meter gleich 0,54 ccm mit einem Wärmewert von 2,58 Cal.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daſs die Ausnutzung der in den verschiedenen Nährstoffen gebotenen Kraft zum Zwecke der Arbeit bei allen fast die gleiche ist. Die Frage nach dem Nährwert des Zuckers muſs nach dem Gesagten dahin beantwortet werden, daſs er zur Bestreitung der Muskelarbeit den übrigen Nährstoffen annähernd gleichwertig ist. Die Vermutung, daſs er den übrigen Nährmaterialien als Quelle der Muskelkraft überlegen sei, hat sich nicht bestätigt. Trotzdem braucht man an den oben erwähnten Beobachtungen über die günstigen Wirkungen der Zuckerzufuhr bei angestrengter Muskelarbeit nicht zu zweifeln, da noch eine Reihe anderer Eigenschaften hier mitsprechen, die den Zucker als Ersatz- und Reizmittel sehr wertvoll erscheinen lassen. (Z. Ver. Rübenzuck. 1894. 64—71. Februar.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

A. Morgen, *Die Anwendung der Kalisalze.* Von den Staſsfurter Kalisalzen kommen für die Düngung hauptsächlich Kainit, Carnallit und neuerdings auch das Kaliummagnesiumcarbonat in Frage. Das letzte Salz enthält 17—18% Kali und fast gar keine Chlorverbb. oder Sulfate. Der Bedarf an Kali ist bei verschiedenen Kulturpflanzen bekanntlich sehr verschieden, im allgemeinen aber viel höher als der Bedarf an Phosphorsäure. Es folgt daraus, daſs man bei der Anwendung der Kalisalze nicht sparen darf, wenn man den vollen Ersatz für den Entzug durch die Ernte geben will. Dazu kommt noch, daſs die Pflanzen durch die Kalidüngung an sich kalireicher werden, so daſs auf diese Weise durch eine hohe Ernte noch mehr Kali entzogen wird. Von groſser Wichtigkeit ist ferner die richtige Zeit der Anwendung der Kalisalze. Man wird niemals Kalisalze kurz vor der Bestellung geben können, weil sie die Keimung verzögern und durch direkte Berührung mit den Samen einen schädlichen Einfluſs auf diese ausüben. Weiter ist zu beachten, daſs die Kalisalze nachteilig auf die mechanische Beschaffenheit des Bodens wirken, indem sie den Boden stark abbinden; aus diesem Grunde darf man nicht groſse Gaben von Kalisalzen auf einmal geben, sondern muſs dieselben in getrennten Gaben anwenden. Eine wichtige Nebenwirkung ist es, daſs die Kalisalze erhaltend auf die Feuchtigkeit des Bodens wirken. Da diese Eigenschaft wesentlich dem Chlormagnesium zukommt, so wird man in diesem Falle die Kalisalze auch nicht zu früh anwenden dürfen, weil sonst ein Auswaschen der Nebensalze stattfinden könnte. Wo es sich um die feuchtigkeitserhaltende Wirkung handelt, hat man vielfach günstige Erfolge beobachtet, wenn man einen Teil der Kalisalze als Kopfdüngung gab.

Von Wichtigkeit für die Wirkung ist auch die Art der Unterbringung der Kalisalze, und hier kann man allgemein sagen, daſs es angebracht ist, dieselben tief unterzubringen, also unterzupflügen. Auch die Regulierung der Wasserverhältnisse ist von Wichtigkeit, und dieser Punkt kommt hauptsächlich bei den Wiesen in Frage, wo die Kalisalze eine sehr günstige Wirkung ausüben, natürlich nur dann, wenn nicht stauendes W. vorhanden ist, in welchem Falle alle Düngemittel ihre Wirkung versagen. Für die genügende Zufuhr von Phosphorsäure und Stickstoff neben Kali trägt man jetzt fast überall Sorge. Dagegen ist dies vielfach mit dem Kalke nicht der Fall, obwohl dieser Nährstoff durch die Kalisalze ganz besonders angegriffen wird, indem schwerlösliche Kalkverbb. ll. gemacht werden u. in den Boden versinken, wodurch der Boden leicht an Kalk verarmt.

Die Frage, wie weit der Kainit durch den Carnallit ersetzt werden kann, ist in sofern von Wichtigkeit, als die vorhandene Menge des Kainits eine beschränkte, diejenige des Carnallits eine fast unbeschränkte zu sein scheint. Da der Carnallit kaliärmer als der Kainit ist, so muſs man natürlich mehr von dem Carnallit anwenden als von dem Kainit, um die gleiche Kalimenge zu geben, und bringt damit um so mehr Chlorverbb. in den Boden. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daſs für Wiesen, Kleearten, Lupinen, Seradella und andere N-Sammler und auch für Getreidearten, sowie für Grünmais eine mäſsige Anwendung von Carnallit sehr wohl geeignet ist, auch für Futterrüben und Futterkartoffeln dürfte der Carnallit zu verwenden sein, während dies für Zuckerrüben erst einer Prüfung bedarf. Dagegen ist für Kartoffeln zur Brennerei, Stärkefabrikation und Speisezwecken der Carnallit vollständig ausgeschlossen. Die Pflanzen besitzen ein sehr verschiedenes Aneignungsvermögen für das Kali, so daſs z. B. der Hafer sich das im Boden in geringen Mengen vorhandene Kali zusammensuchen kann, während Gerste das nicht vermag. Man braucht daher denjenigen Pflanzen, welche das Kali leicht aufnehmen können, wozu auch die Kartoffel gehört, nicht soviel Kali durch die Düngung zuzuführen, daſs ihr Bedarf dadurch gedeckt wird, wenn man andererseits den Pflanzen, die das Kali nur schwer aufnehmen können, einen Überschuſs giebt, der alsdann im Boden verbleibt und von den das Kali leicht aufnehmenden Pflanzen verwertet wird. — Vf. giebt zum Schlusse einige Vorschriften für die Anwendung der Kalisalze zu den einzelnen Kulturpflanzen, worauf wir hier nur hinweisen können. (Zeitschr. des landwirtsch. Ver. der Provinz Sachsen 1894. 56; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **32**. 65—71. 21/2.) SACHSSE.

Adalbert von Podewils, *Der Gehalt der Fäkalien an Pflanzennährstoffen.* Man nahm bisher an, daſs die menschlichen Fäkalien pro Jahr und Kopf ca. 5 kg Stickstoff, 1,3 kg Phosphors. und 1 kg Kali enthalten. Da nun aber bei den in groſsen Städten abgeführten Fäkalien immer ein groſser Fehlbetrag von Stickstoff sich zeigt, glaubte man, gestützt auf Laboratoriumsversuche, daſs derselbe sich teilweise als NH_3 verflüchtige. Es müſsten demnach alte Fäkalien viel N-ärmer sein als frische. Ausgedehnte Beobachtungen der PODEWIL'schen Fäkalextraktfabriken ergaben jedoch, daſs dies nicht der Fall ist. Der N-Gehalt ist in beiden identisch, und der einzige Unterschied ist der, daſs frische Fäkalien denselben hauptsächlich in Form organischer Verbb. beherbergen, alte dagegen in Form von Ammoniakverbb. Vf. glaubt daher, daſs, angenommene, daſs auch bei den besten und sorgfältig kontrollierten Systemen ein Teil der Fäkalien nicht zur Abfuhr gelangt, doch die Stickstoffproduktion pro Kopf nicht so groſs ist, als man bisher annahm. Vf. schätzt dieselbe auf ca. 3 kg bei 1,15 kg Phosphors. und 1,05 kg Kali. (Chem.-Ztg. **18**. 312—13. 3/3.) MUHLERT.

E. Wollny, *Die Permeabilität des Bodens für Luft.* Die der Prüfung unterworfenen Substanzen waren Kaolin, Torf, Quarzsand, Lehm, humoser Kalksandboden, humusfreier Kalksand. Die Permeabilität des Bodens nimmt mit steigender Tem-

peratur ab. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist ohne Einfluſs auf die Permeabilität. Dieselbe wird von der Korngröſse in der Weise beherrscht, daſs sie mit der Gröſse der Bodenelemente zu- und abnimmt. Die Permeabilität solcher Bodenarten, in welchen die an der Zus. teilnehmenden Bodenelemente bezüglich ihrer Gröſse wesentlich von einander abweichen, ist hauptsächlich von dem feinkörnigen Material abhängig. Die groſse Permeabilität des Sandes wird bereits durch Zuführung verhältnismäſsig geringer Mengen von Lehm (10 Volumprozente) in einem auſserordentlichen Grade beschränkt. Für die Permeabilität eines Bodens von bestimmter Mächtigkeit ist fast ausschlieſslich jene Schicht maſsgebend, welche die feinsten Bodenelemente enthält, selbst dann, wenn diese nur eine geringe Höhe besitzt. Die Permeabilität eines für Luft schwer zugänglichen Bodens wird durch Überführung in den krümeligen Zustand (Lockerung oder Anwendung gewisser Düngemittel) auſserordentlich erhöht. Umgekehrt kann durch Pressen von oben (Walzen) die Permeabilität erniedrigt werden, ebenso selbstverständlich auch durch Eindringen von W., um so mehr, je feinkörniger der Boden ist, um so fester also das Wasser in den Kapillaren festgehalten wird und diese der Luft verschlieſst. (Forschungen auf dem Geb. d. Agrikulturphys. **16**. 193; Naturw. Wchschr. **9**. 110—11. 4/3.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

W. F. Hillebrand, *Ein Wunsch nach gröſserer Vollständigkeit in chemischen Analysen.* Eine Bestimmung nur der hauptsächlichsten Bestandteile eines Gesteines, wie SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, H_2O, kann zu ganz falschen Schlüssen führen. Der Vf. führt eine ältere und eine neuere Analyse desselben Gesteines an; in letzterer waren folgende Substanzen bestimmt worden, deren Ggw. in der älteren Analyse gar nicht berücksichtigt worden war: TiO_2 1,92%, Cr_2O_3 0,04%, MnO 0,04%, SrO 0,19%, BaO 0,62%, H_2O unter 110° 0,80%, P_2O_5 1,75%, SO_3 0,06%, F 0,44%, Cl 0,03%. Eine der Analyse vorangehende mikroskopische Untersuchung des Gesteines giebt für den Gang der Analyse viele Fingerzeige. In solchen Fällen, in denen die Aufsuchung der selteneren Körper unterlassen wurde, sollte dies besonders hervorgehoben werden. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 90—93. Febr.) BODL.

Edgar F. Smith, *Elektrolytische Trennungen.* Der Vf. vermiſst an mehreren Stellen der Arbeit von FREUDENBERG (**93**. II. 675) den Hinweis, daſs Trennungen gewisser Metalle von einander auf elektrolytischem Wege durch Arbeiten aus dem Laboratorium des Vfs. schon früher angegeben worden sind. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 93—95. Februar.) BODLÄNDER.

H. L. Payne, *Berichtigung.* Die vom Vf. zur *Titerstellung einer Jodlösung* (**93**. I. 129) gegebene Vorschrift leidet, wie s. Z. im Referat betont wurde, an einem groben Rechenfehler. Diesen hat der Vf. jetzt erkannt und ändert dementsprechend seine Vorschriften, nicht ohne neue, wenn auch irrelevante Fehler in den Formeln zu begehen. Wie der Vf. mit den falsch eingestellten Lagg. „hervorragend richtige Resultate“ erhalten konnte, wird auch jetzt nicht aufgeklärt. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 112—13. Februar.) BODLÄNDER.

L. C. Schröder van der Kolk, *Beitrag zur mikrochemischen Auffindung von Nickel.* Wird Anilin einer konz. Ni-haltigen Lsg. auf dem Objektträger zugesetzt, so beobachtet man die Bildung charakteristischer Krystalle, welche auch bei einem nur 0,1% Ni enthaltenden Co-Gehalt noch auftraten. (Z. wiss. Mikrosk. **10**. 451; Chem.-Ztg. Rep. **18**. 47. 24/2.) MÜHLERT.

E. Freund und **G. Töpfer**, *Die Bestimmung der Alkalinität und Aciditität des Harns.* Die Bestimmung der Acidität des Harns wird derzeit so ausgeführt, daſs man zu dem mit dem säureempfindlichen Indikator versetzten Harn so lange Natronlauge zufließen läſst, bis die ursprünglich saure Rk. in eine neutrale übergegangen ist. Diese Methode führt aber niemals zu genauen Resultaten, weil es sich im Harn hauptsächlich um Säuren handelt, die zwar theoretisch neutrale, in Praxis aber auf die zur Verwendung kommenden Indikatoren alkal. reagierende Salze bilden. Die Neutralität wird daher angezeigt, bevor noch die vorhandenen Säuren ganz gesättigt sind. Mit Rücksicht darauf haben die Vff. die verschiedensten Indikatoren geprüft u. beschreiben ein Verf. unter Verwendung von Alizarinlsg. und Poirierblaulsg. als Indikatoren. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 84—103. 20/2. Wien. Pathol.-Chem. Lab. d. k. k. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) SACHSSE.

Gustav Töpfer, *Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der hauptsächlichsten Faktoren der Magenaciditität.* Als ein besonders wichtiger Indikator in dieser Beziehung muſste ein Farbstoff erscheinen, der nur für freie anorganische Säuren empfindlich war. Hierfür geeignet fanden Vff. das Dimethylamidoazobenzol. Dieser Farbstoff zeichnet sich vor dem bisher zu diesem Zwecke verwendeten dadurch aus, daſs er weit empfindlicher ist als diese, da schon ein Tropfen einer $^1/_{10}$ Normal-Salzsäurelösung auf 5 ccm Wasser die neutrale gelbe Farbe des Indikators in eine rötliche umschlagen läſst. Andererseits geben organische Säuren erst in einer Konzentration von über 0,5% rötliche Färbung, welche zudem auch bei noch viel höheren Konzentrationen ausbleibt, wenn selbst ganz geringfügige Mengen von Eiweiſskörpern, Pepton oder Mucin vorhanden sind. Für die Bestimmung der weiteren Aciditätsfaktoren hat sich die Verwendung von Phenolphtaleïn u. Alzarin als zweckentsprechend erwiesen. Phenolphtaleïn deshalb, weil es für alle Aciditätsfaktoren empfindlich ist und daher zur Titrierung der Gesamtacidität verwendet werden kann, Alizarin (alizarinsulfosaures Natrium) deshalb, weil es für alle Aciditätsfaktoren empfindlich ist, mit Ausnahme der locker gebundenen Salzsäure, und also die Differenz zwischen dem Phenolphtaleïnwert und dem Alizarinwert die Gröſse der locker gebundenen Salzsäure angiebt. Der Nachweis dieser Thatsache, deren theoretische Grundlage noch klar zu legen ist, wurde dadurch geführt, daſs eine groſse Reihe von Bestimm. erstens an künstlichen Gemischen von bekannter Zus. mit diesen Indikatoren durchgeführt, und zweitens eine Reihe von nativen Magensäften untersucht wurde u. die erhaltenen Resultate mit den nach der Methode MARTIUS-LÜTTKE erhaltenen verglichen wurden.

Zur Ausführung der Unters. braucht man: 1. eine ein Zehntel normale Natronlauge, 2. eine 1%ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg., 3. eine 1%ige wss. Alizarinlsg., 4. eine 0,5%ige alkoh. Dimethylamidoazobenzollsg. In drei Porzellanschälchen oder Bechergläsern werden je 5 oder 10 ccm des Mageninhaltes abgemessen. Der ersten Portion setzt man 1—2 Tropfen der Phenolphtaleïnlsg. zu und titriert mit Natronlauge. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs man am besten thut, Natronlauge bis zur Austitrierung zuzusetzen, d. h. nicht bis zum Eintritt des ersten Rot, sondern bis zum ganz dunklen Rot. Der zweiten Portion setzt man 2—3 Tropfen der Alizarinlsg. zu und titriert bis zum Auftreten der ersten rein violetten Färbung. Zur Einübung dieser Titration ist es am besten, sich folgende Lagg. herzustellen: 1. 5 ccm W. 2. 5 ccm Dinatriumphosphatlsg. (1%). 3. 5 ccm Na-Carbonatlsg. (1%). Zu jeder setzt man 2—3 Tropfen der Alizarinlsg. Die erste Lsg. wird dann gelb gefärbt sein, die zweite rot oder rot mit leichtem violetten Stich, die dritte rein violett. Diese letzte mit Na-Carbonat erreichte Färbung ist diejenige, bis zu welcher man bei der Titrierung mit Alizarin gehen muſs.

Zu der dritten Portion setzt man 3—4 Tropfen der Dimethylamidoazobenzollsg.

Entsteht gelbe Färbung, so ist keine freie HCl vorhanden, ist rote Färbung vorhanden, so setzt man solange Natronlauge zu, bis die letzte Spur von Rot verschwunden ist. Die durch Titrierung unter Anwendung des Dimethylamidoazobenzols gefundene Gröfse stellt den Wert der freien HCl dar. Die Differenz zwischen den durch Titrierung bei Anwendung von Phenolphtaleïn und Alizarin erhaltenen Gröfsen stellt den Wert für die locker gebundene HCl dar. Der durch Titrierung unter Anwendung von Phenolphtaleïn erhaltene Wert giebt die Gesamtacidität an. Wenn man nun von dieser letzten Gröfse die Werte für die freie und locker gebundene HCl abzieht, so erhält man den Wert für die übrigen Säurefaktoren, insbesondere organische und saure Salze. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 104—22. 20/2. Wien. Pathol.-Chem. Lab. von FREUND im k. k. Krankenhaus Rudolfstiftung.) SACHSSE.

Dioscorido Vitali, *Eine maſsanalytische Methode zur Bestimmung des Jods, der Jodsäure und der Jodate.* SO_2 und J setzen sich bekanntlich bei Ggw. von W. nach folgender Gleichung um:

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Beim Einleiten von SO_2 in W., das J suspendiert enthält, entstehen also auf 1 Mol. SO_2 4 Äqu. einer einbasischen Säure. 1 Mol. der letzteren entspricht also 254 : 4 = 63,5 J; 1 ccm N.-NaOH-Lsg. demnach 0,0635 g J. Ausführung: Zu der J-Lsg. setzt man tropfenweise eine sehr verd. wss. SO_2-Lsg. bis zur geringen Gelbfärbung, setzt eine Spur Kleisterlsg. hinzu und weiter SO_2-Lsg. bis zur Entfärbung, fügt dann Phenolphtaleïnlsg. hinzu u titriert mit N.-NaOH-Lsg. bis zur Rotfärbung. (Das Verf. ist nur eine Umkehrung des Verfahrens von AD. FRANK zur Bestimmung von freier und gebundener SO_2 in Calciumdisulfitlsgg., wie solche zur Sulfitcellulose-Fabrikation verwendet werden. D. Ref.) Die SO_2-Lsg. muſs frei von H_2SO_4, die J-Lsg. neutral sein; letztere muſs daher jeweils durch Erwärmen einer SO_2-Lsg. und Auffangen in W. frisch dargestellt werden. Das Verf. ist auch geeignet zur Bestimmung von Cl (1 ccm N.-NaOH = 0,017 75 g Cl) und von Br (1 ccm N.-NaOH = 0,0400 g Br) in neutralen Lsgg., eventuell unter Verwendung von KJ-Kleisterlsg. zur Tüpfelprobe. — Weiterhin ist die Methode auch brauchbar zur Bestimmung der *Jodate* und *Jodsäure*. Hier erfolgt die Umsetzung nach folgenden Gleichungen (für HJO_3):

$$5SO_2 + 2HJO_3 + 4H_2O = J_2 + 5H_2SO_4 \quad \text{und:}$$
$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Aus 2 Mol. HJO_3 entstehen 6 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. HJ, die Gesamtacidität entspricht also 14 Mol. einer einbasischen Säure. Jedes Molekül der letzteren zeigt 352 : 14 = 25,142 HJO_3, 1 ccm N.-NaOH 0,025 142 g J an. Bei Jodaten entspricht die erzeugte Gesamtacidität nur 12 Mol. einer einbas. Säure, und jedes Molekül der letzteren zeigt nur 428 : 12 = 35,666 KJ an. (Boll. chim.-farmac. 1894, Nr. 4, Apoth.-Ztg. **9**. 164.) HEFELMANN.

Augustus H. Gill, *Über die Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser. Teil I.* Die kolorimetrische Bestimmung der Nitrate aus der durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Phenolsulfosäure entstandenen Pikrinsäure wurde geprüft. Die besten Resultate werden mit *Phenoldisulfosäure* erhalten, die mit HNO_3 selbst in der Kälte die theoretische Menge Pikrinsäure giebt. Zur Darst. der Disulfosäure erhitzt man 3 g Phenol mit 37 g konz. H_2SO_4 sechs Stunden im Wasserbade auf 100° und verwendet die so erhaltene 7,5%ige Lsg. der Phenoldisulfosäure in H_2SO_4, von der man mit 10 Tropfen den Eindampfungsrückstand bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Das Eindampfen erfolgt am besten bei 100° im Wasserbade, aus welchem das Gefäfs herausgenommen wird, sobald alles W. verdampft wird, da bei längerer Erhitzung des getrockneten Rückstandes Verluste an Nitratstickstoff entstehen.

Gröfsere Verluste als bei 100° erhält man durch Verdunstung auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur nur 65° beträgt, aber die Erhitzung zu lange dauert. Bei Ggw. von viel Chlor dampft man am besten bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 ein, 2 Tle. Chlor in 100 000 Tln. W. üben keinen merklichen Einfluſs aus. Zusatz von Sodalsg. vor dem Eindampfen verbessert die Resultate nicht. Die Menge des eingedampften W. beeinfluſst das Resultat nur wenig, doch ist es am besten, nur so viel W. einzudampfen, daſs 0,07 Tle. Nitratstickstoff in 100 000 Tln. W. enthalten sind. Zur Vergleichung l. man 0,720 g KNO_3 in 1 l W., dampft 10 ccm davon im Vakuum ein, behandelt den Rückstand mit 10 Tropfen der Disulfosäure und füllt zum Liter auf; 10 ccm entsprechen 0,1 Tl. Nitratstickstoff in 100 000 Tln. W. Salpetrige Säure übt keinen Einfluſs aus und wird nicht mit bestimmt. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 122—32. Februar.) BODLÄNDER.

Frank L. Crobaugh, *Versuche zur Bestimmung des Graphits im Guſseisen.* Der Graphit wurde aus der Lsg. des Guſseisens in HNO_3 oder HNO_3 u. HCl durch doppelte Filter abfiltriert, von denen das innere tariert war, und durch Wägung des inneren Filters und Berücksichtigung der beim Glühen von Filter und Nd. zurückbleibenden, aus Kieselsäure bestehenden Asche bestimmt. Da bei Ggw. gröſserer Mengen Kieselsäure das Veraschen Schwierigkeiten machte, wurde in einigen Fällen der HNO_3 Flufssäure zugesetzt und durch diese die Kieselsäure gelöst oder verflüchtigt, so daſs der Graphit keine Asche hinterlieſs. Das Auswaschen der aus dem gebundenen Kohlenstoff des Eisens stammenden KW-stoffe erfolgte durch NH_3 ebenso genau und bequemer, als durch Ätheralkohol. Die nur unter einander verglichenen Analysenresultate scheinen für technische Zwecke genügend genau übereinzustimmen. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 104—8. Februar.) BODLÄNDER.

W. F. Hillebrand, *Die Bestimmung geringer Mengen Barium und Strontium in Silikatanalysen.* Wenn man den bei der gewöhnlichen Silikatanalyse erhaltenen Calciumoxalatniederschlag spektroskopisch auf Barium und Strontium prüft, kann man ersteres übersehen, weil die Löslichkeit von Bariumoxalat so groſs ist, daſs die geringen in Gesteinen enthaltenen Barytmengen nicht in den Nd. übergehen. Strontium wird dagegen bei Ggw. eines groſsen Überschusses von Ammoniumoxalat und bei Anwesenheit geringer Mengen Strontian und groſser Mengen Kalk fast vollständig als Oxalat gefällt. Zur Bestimmung von Ca, Sr u. Ba, die neben einander in solchen Verhältnissen vorkommen, wie sie bei der Gesteinsanalyse zu erwarten sind, fällt man mit Ammoniumoxalat Kalk und Strontian, l., fällt wieder und erhält einen Nd., der alles Ca und Sr, aber kein Ba enthält. Man verwandelt den Nd. in Nitrat u. extrahiert das bei 150—160° getrocknete Gemisch mit Ätheralkohol. Das Sr wird als Sulfat gewogen und nach Reduktion in der leuchtenden Flamme mit HCl befeuchtet und spektroskopisch auf Ba geprüft. Sind von diesem gröſsere Mengen in dem Nd. vorhanden, so muſs man die Erden nach der Ammoniumchromatmethode trennen. Der Baryt ist aber fast immer nur in dem Filtrat von den Oxalaten enthalten und muſs aus diesem vor der Zerstörung der Ammonsalze und Bestimmung der Magnesia durch Fällung mit H_2SO_4 entfernt werden, weil sonst Barium sich dem Magnesiumphosphatniederschlag beimengen kann. Der so erhaltene Nd. enthält aber meist nicht den gesamten Baryt wegen der Verluste, die im Laufe der Analyse unvermeidlich sind. Es ist besser, in einer besonderen Einwage Barium neben Titan zu bestimmen, indem man mit H_2SO_4 und Flufssäure aufschlieſst, zweimal damit zur Trockne eindampft, den Nd. mit W., welches einige Kubikzentimeter H_2SO_4 und einige Tropfen HCl enthält, aufnimmt, mehrere Stunden stehen läſst, filtriert, das Unl. mit viel H_2SO_4 u. wenig HCl auflöst, erhitzt, bis die HCl verjagt ist, in etwas k. W. gieſst und den Nd., der von Calciumsulfat frei ist, aber noch Strontiumsulfat enthält, durch Wiederholung der Operation reinigt. Das Zeichen der vollendeten

Reinigung ist die Gewichtskonstanz des Nd. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 83—89. Februar.) BODLÄNDER.

Giuseppe Venturoli, *Eine neue volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums.* Das Verf. setzt neutrale Lsgg. und Abwesenheit von Schwermetallen, alkal. Erden u. NH_4-Salzen voraus und gründet sich auf die Eigenschaft der l. Mg-Salze, mit Na_2HPO_4 die Verb. $MgHPO_4$ zu bilden, die sich beim Sd. mit W. in ein basisches und ein saures Mg-Phosphat zersetzen läfst:

$$\text{I. } MgSO_4 + 2Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4;$$
$$\text{II. } 4MgHPO_4 + 2Na_2HPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + MgH_4(PO_4)_2.$$

Das saure Phosphat, $MgH_4(PO_4)_2$, läfst sich mit N.-Alkali und Phenolphtaleïn als Indikator titrieren.

Ausführung: Man setzt in eine Porzellanschale so viel einer Lsg. von $Na_2HPO_4 + 12$ aq. (3,58%ig), dafs auf 0,001 g MgO etwa 0,045 g Na-Phosphat kommt, fügt Phenolphtaleïn hinzu, worauf Rotfärbung eintritt, und erhitzt zum Sd. In die sd. Fl. läfst man aus einer Bürette Mg-Lsg. zufliefsen bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Alsdann setzt man $^1/_{10}$-N.-NaOH-Lsg. bis zur eben wieder eintretenden Rötung zu, die durch das neugebildete Na-Phosphat erzeugt wird:

$$\text{III. } MgH_4(PO_4)_2 + 2NaOH = MgHPO_4 + Na_2HPO_4 + H_2O.$$

Da nach Gleichung II. 2 Mol. NaOH 4 Mol. MgO entspricht, so zeigt 1 ccm $^1/_{10}$-N.-NaOH 0,008 g MgO an. Die Resultate sollen brauchbar sein.

Genanntes Verf. eignet sich auch zur *titrimetrischen Calciumbestimmung* in $CaCl_2$, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur:

$$5Na_2HPO_4 + 4CaCl_2 = 8NaCl + Ca_4H(PO_4)_3 + 2NaH_2PO_4;$$
$$2NaH_2PO_4 + 2NaOH = 2Na_2HPO_4 + 2H_2O.$$

1 Mol. NaOH entspricht auch hier 2 Mol. CaO. Kocht man das Reaktionsgemisch, so verläuft die Rk. hier wie beim $MgSO_4$. — Ba- und Sr- verhalten sich wahrscheinlich wie Ca-Salze gegenüber Na_2HPO_4. (Boll. chim. farmac. 1894, Nr. 3; Apoth.-Ztg. **9**. 171.) HEFELMANN.

G. Neumann, *Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang.* Vf. modifiziert den Vorschlag von CLASSEN, welcher die Trennung des Aluminiums vom Eisen durch Barytwasser bewirkt, nachdem das Chrom vorher entfernt ist. Der Nachweis wird durch die Anwesenheit von Chrom nämlich nicht gestört, wenn man folgendermafsen verfährt. Der mit Bariumcarbonat entstandene Nd., welcher Aluminium, Eisen u. Chrom enthält, wird mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit HCl angesäuert, mit H_2SO_4 gefällt, abermals filtriert und eventuell konzentriert. Diese Lsg. wird mit Ammoniak überschichtet; bei Anwesenheit von Aluminium tritt eine weifse Zone auf. (Monatshefte f. Chemie **15**. 53—54. 20/2. [14/12.* 93.] Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

E. D. Campbell, *Bestimmung von Nickel im Nickelstahl.* Wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher basisches Ferriacetat Nickel zurückhält, und wegen der Nachteile der Trennung des Nickels durch H_2S und Schwefelammonium schlägt der Vf. für die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl folgendes Verf. vor. Das Eisen wird aus stark essigsaurer Lsg. in der Kälte als Ferriphosphat gefällt, wobei nur etwas Kupfer mit dem Eisen ausfällt, aus dem mit HCl versetzten Filtrat wird das Kupfer durch granuliertes Blei metallisch niedergeschlagen und aus dem Filtrat hiervon das in Lsg. gegangene Blei und das Mangan mittels einer k. ammoniakalischen Lsg. von Natriumphosphat. Das Nickel wird im ammoniakalischen Filtrat mafsanalytisch durch Titration mit Cyankaliumlsg. bestimmt, wobei als Indikator eine Lsg. von

Ferrocyankupfer dient, die nach Verwandlung des Nickels in das Nickelkaliumcyanid durch das überschüssige Cyankalium einen Farbenumschlag aus purpurrot in hellstrohgelb erfährt; für die abgemessene Indikatorflüssigkeit wird eine empirisch ermittelte Korrektion in Abzug gebracht. Man kann auch das Nickel aus dem Filtrat von Blei und Mangan elektrolytisch nach Zusatz von NH_3 mit einem Strom von 4 ccm Knallgas in der Minute fällen. Das Kobalt wird in beiden Fällen zusammen mit dem Nickel bestimmt. Bei der für technische Zwecke bestimmten Methode werden die Ndd. nicht ausgewaschen, sondern aliquote Teile der Filtrate unter Korrektion für das Vol. der Ndd. weiter verarbeitet. Die Resultate sollen unter einander bis auf 0,3—0,5 mg Ni übereinstimmen. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 96—102. Februar.) BODLÄNDER.

Joseph Westesson, *Bestimmungen von Nickel im Stahl.* Um das Filtrat vom basischen Ferriacetat direkt für die elektrolytische Abscheidung des Nickels verwenden zu können, l. man den Stahl unter Ausschluſs von HCl in H_2SO_4, D. 1,16, oxydiert mit HNO_3, verjagt diese durch Eindampfen, fügt W. hinzu, erhitzt, bis die Lsg. klar ist, und fällt nach annähernder Neutralisierung mit Natriumcarbonat durch Natriumacetat. Man filtriert, wiederholt die Auflösung des Nds. und Fällung zweimal, dampft die vereinigten Filtrate auf 400 ccm ein, setzt NH_3 hinzu und kocht einige Minuten. Das Mangan fällt dabei vollständig aus, und die Menge des mitgerissenen Nickels soll nicht mehr als 1—1½% des genannten Nickels betragen und kann für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Aus dem Filtrat wird durch einen Strom von 7—8 Groveelementen das Nickel in etwa 4 Stunden ausgeschieden. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 110—12. Februar.) BODLÄNDER.

James S. de Benneville, *Versuche über die Analyse von Kupfer, Messing und Bronze.* Um die Hauptmenge des Kupfers aus einer gröſseren Einwage von den Beimengungen zu entfernen, l. man die Probe in HNO_3, versetzt mit NH_3 u. einem Überschuſs von Bariumhydroxyd, läſst 30—120 Minuten stehen, filtriert, entfärbt das Filtrat durch Cyankalium und fällt aus demselben durch H_2S Ni, Co, Zn, Cd und Ag, während P, As. Bi, Mn, Sn, Pb, Fe vollständig in dem ersten durch NH_3 und Ätzbaryt hervorgerufenen Nd. enthalten sind. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 133—40. Februar.) BODLÄNDER.

W. A. Noyes, *Der Nachweis von Strychnin in einem ausgegrabenen menschlichen Körper.* In der Litteratur findet sich die Angabe, daſs Strychnin niemals später in einem menschlichen Körper aufgefunden worden sei als 43 Tage nach der Beerdigung. Dem Vf. gelang der Nachweis von Strychnin in einer Kindesleiche, die 308 Tage nach dem Begräbnis ausgegraben worden war. 350 g von dem 500 g wiegenden Material wurden mit verd. H_2SO_4 und A. wie gewöhnlich extrahiert, und der Rückstand von der Verjagung des A. wurde von einer öligen Substanz filtriert. Das Filtrat gab nach der wie gewöhnlich vorgenommenen Behandlung an Chlf. ein Gemisch flüchtiger Basen ab, das mit etwas konz. H_2SO_4 zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die hierdurch aus dem Strychnin entstandene Monosulfosäure gab mit Kaliumpyrochromat u. H_2SO_4 die charakteristische Farbenreaktion des Strychnins. Die ölige im Rückstand des alkoh. Auszuges vorhandene Substanz, die gewöhnlich für frei von Alkaloiden angesehen wird, wurde mit Lg. und sehr verd. H_2SO_4 ausgezogen, und hierbei wurde eine gröſsere Menge Strychnin gewonnen als aus dem wss. Teil des alkoh. Extraktes. Das Strychnin wurde identifiziert durch die Pyrochromatreaktion, den bitteren Geschmack, die Krystallform und Doppelbrechung, die aus dem Chlorid bei Behandlung mit Kaliumchromat erhaltenen Krystalle und den bei einem Frosch von 2 g Gewicht durch 0,8 mg hervorgerufenen Tetanus. Es wurden im ganzen etwa 2 mg Strychnin isoliert. — In der Verhandlung wurde der Nachweis des Strychnins nicht bezweifelt, der Angeklagte aber aus anderen Gründen freigesprochen. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 108—10. Februar.) BODLÄNDER.

Karl Schwickerath, *Perforiermethode van Leiden-Hülsebosch's zur Alk bestimmung.* Vf. hebt die Vorzüge der Perforiermethode bei Präparaten hervor, neben Fett und Wachs auch noch Chlorophyll enthalten, und beschreibt eine fikation des Perforierapparates von Baas (**93**. II. 554). Der Apparat Vfs. scheidet sich von letzterem dadurch, dafs die Kühlröhre mit dem Trichterkörper das verdichtete Extraktionsmittel auf den Grund der zu extrahierenden Fl. nicht durch einen Kork fest verbunden ist, sondern dafs der Trichter nur bis Stelle reicht, an der sich beim Baas'schen App. die Öffnung für den Austritt Dämpfe für den Kühler befindet. Der App. erlaubt, einen kleinen Streifen Lackpapier in die Extraktlsg. zu bringen zur Prüfung der Rk., und gestattet weiter die über der Extraktlsg. stehende Ä.-Schicht am Ende der Operation durch sichtiges Neigen des App. noch in das Kölbchen zu bringen. (Pharm. Ztg. **39**. Hefelmann

J. Bersch, *Über die Bestimmung des Wertes von Kognak mittels der chemischen Analyse.* Vf. sucht zu beweisen, dafs die analytische Chemie der Aufgabe exakten Analyse des Kognaks u. einer zutreffenden Beurteilung seines Wertes gewachsen ist. Für forensische Fälle fordert Vf., dafs der Kognak „so weit möglich" analysiert und gleichzeitig von einem oder mehreren Kennern dieser dem Geschmacke und Geruche nach geprüft werde. — Im ganzen decken sich die Ansichten Vfs. mit denjenigen von Eug. Sell (**90**. II. 637) und W. Fres (**90**. II. 283). (Z. Nahrungsm. Hyg. War. **8**. 45—49.) Hefelmann

Litteratur.

Ostwald, Wilh., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Zweite Auf In zwei Bänden. I. Stöchiometrie. 1163 S. II. Erster Teil. Chemische Ener 1104 S. Leipzig bei Engelmann 1891—1893.

Es ist gewifs kein Zufall, dafs die eingehende Beschäftigung zahlreicher For mit dem Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie ungefähr seit dem Erscheinen ersten Auflage (1885 und 1887) von Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Ch begonnen hat; sicherlich hat letzteres viel dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit manche, bisher nicht genügend behandelte Probleme zu lenken, und hat sich dauernde historische Bedeutung erworben. Nunmehr ist das Werk im Neuersch begriffen; der erste Band der neuen Auflage ist wie der der früheren der Stöch metrie der Aggregatzustände gewidmet und enthält insbesondere als vi völlig neues Buch die ausführliche Theorie der Lösungen.

Vom zweiten Bande ist zunächst der erste Teil erschienen, der die chemi Energie behandelt, und zwar in den drei Abschnitten: Thermochemie, Elekt chemie und Photochemie. Die Thermochemie enthält insbesondere eine Kritik u. Vollständigkeit ausgezeichnete Zusammenstellung der zahlreichen Mess auf diesem Gebiete und wird von jedem zu Rate gezogen werden müssen, der mit thermochemischen Rechnungen oder Messungen beschäftigt. In der Elektroch finden wir die neueren Theorien auf diesem Gebiete zu einem einheitlichen Ga verarbeitet; dieselbe darf den Anspruch erheben, nicht sowohl als ein Kapitel Lehrbuches, wie vielmehr als eine Monographie angesehen zu werden, denn ein gr Teil ihres Inhaltes ist der schöpferischen Thätigkeit des Autors entsprungen. wenigsten gegen die ältere Auflage verändert findet sich die Photochemie, die b ein Stiefkind der physikalisch-chemischen Forschung geblieben ist. Zweifellos auch die neue Auflage von nachhaltigem Einfluss auf die Geschichte der Ch werden. R. L.

Bischoff, Dr. C. A., Handbuch der Stereochemie. Unter Mitwirkung Dr. Paul Walden. Mit 250 Abbildungen im Text und den Bildnissen von

PASTEUR, LE BEL und J. VAN'T HOFF. Frankfurt a/M. bei H. BECHHOLD, 1894. Preis 14 Mark. 448 S. Erster Teil.

Das Buch enthält in seinem allgemeinen Teil eine Übersicht über die Grundprinzipien der Stereochemie; dabei hat Vf. offenbar sein Augenmerk nicht sowohl auf eine kritische Darstellung des stereochemischen Lehrgebäudes, als vielmehr auf möglichst vollständige Aufzählung der Litteratur in historischer Reihenfolge gelegt. Dieser Teil des Buches bildet daher wohl weniger einen Ersatz, als vielmehr eine Ergänzung zu den bisherigen Darstellungen dieses neuen Zweiges der organischen Chemie und kann als solche natürlich nur mit Freude begrüfst werden.

Im speziellen Teile gelangt zunächst das Verhältnis der stereochemischen Theorien zu dem optischen Drehungsvermögen der organischen Verbindungen zur Sprache, woselbst man das experimentelle Material mit grofser Vollständigkeit zusammengetragen findet. — Die Fortsetzung des Buches wird in ausführlicher Weise eine Behandlung der geometrischen Isomerie und eine Besprechung der chemischen Reaktionen bringen, die eine Berücksichtigung räumlicher Anschauungen der molekularen Konstitution verlangen. R. R.

Koch, Dr. Alfred, Privatdozent der Botanik an der Universität Göttingen. *Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gärungsorganismen.* III. Jahrg. 1892. gr. 8°. 275 S. Braunschweig 1893, HARALD BRUHN 1893.

Eine Übersicht der Inhaltsangabe dieses Jahresberichtes wird genügen, um die Reichhaltigkeit des darin gesammelten Materials darzuthun. Neben einer kritischen Besprechung von Lehrbüchern und zusammenfassenden Darstellungen über die Mikroorganismen befindet sich die Litteratur über Arbeitsmethoden, über Apparate, über die Morphologie der Bakterien und Hefen, die allgemeine Physiologie derselben in ihren hauptsächlichsten litterarischen Erscheinungen referiert. Alsdann folgen die Arbeiten über Gärungen im besonderen und über die Fermente. Alle weniger hervorragenden Arbeiten sind entweder nur dem Titel nach angeführt oder in kürzesten Zügen ihrem Inhalte nach wiedergegeben. Auch die pathogenen Bakterien haben Berücksichtigung gefunden. Ich betrachte den Jahresbericht als ein unentbehrliches Nachschlagewerk, besonders für diejenigen Forscher, welche sich im speziellen mit den Mikroorganismen beschäftigen, oder deren Arbeitsgebiet die Mikrologie streift. p.

Richter, Dr. M. M., Die Lehre von der Wellenberuhigung. 8° VIII. u. 99 S. 1894. Berlin, ROBERT OPPENHEIMER (GUSTAV SCHMIDT).

Der Vf. teilt die Ergebnisse seiner Experimentalunterss. über die Wirksamkeit von Ölen zur Beruhigung von Wasserwellen mit. Wichtigstes Ergebnis ist, dafs die Öle nur in soweit wirksam sind, als sie freie Ölsäure enthalten; die letztere wirkt, indem sie sich in W. löst, und verbreitet sich nicht auf W., welches mit Ölsäure gesättigt ist; von den Seifen wirken nur diejenigen der Ölsäure; diese zerfallen mit viel W. nicht in freies Alkali und saure Salze, sondern in basisches Oleat und freie Ölsäure, während die Salze der Stearin- und Palmitinsäure in freies Alkali und saure Salze zerfallen. Die Ausbreitung der untersuchten Fll. auf W. wurde der Beobachtung zugänglich gemacht, indem Grassamen auf das W. gestreut wurde. Die Grassamen werden von dem sich ausbreitenden Öle auseinander getrieben, und auch grofse Holzstücke bis zu 2,2 kg Gewicht werden durch die Ausbreitung eines Öltropfens fortbewegt. Für die Ursache der Wellenberuhigung sieht der Vf. eine bei der Auflösung von Ölsäure in W. entstehende horizontal wirkende Kraft an; indem durch die Entstehung einer Welle mit Ölsäure nicht gesättigtes W. an die Oberfläche gebracht wird, werden neue Mengen Ölsäure gelöst, und die bei der Auflösung gewonnene Arbeit wirkt dem Auftrieb der Wasserteilchen entgegen. Für praktische Zwecke empfiehlt der Vf. eine Mischung aus Ölsäure und A., welche auch bei starker Kälte nicht erstarrt und wegen der Löslichkeit des A. in W. sich schneller auf der Wasserfläche ausbreitet. Der Vf. stützt seine Angaben auf zahlreiche, gut durchgeführte Verss., deren Beweiskraft nicht geringer geworden wäre, wenn der Ton der Schrift etwas nüchterner wäre. Kleine Mängel, wie S. 21, in der Formel der Glyceride und vorzeitige Verallgemeinerungen, wie S. 52, wo Terpentin und Leinöl als in W. l., Chlf. als unl. bezeichnet werden, üben keinen Einfluss auf die gewonnenen Resultate. Zahlreiche hierher gehörige Probleme, wie das der BROWN'schen Molekularbewegung und der Rotation des Camphers auf W., finden durch die Vers. des Vfs. eine neue Beleuchtung. —g—

Zehenter Joseph, Professor a. d. k. k. Oberrealschule ins Innsbruck. M Mineralquellen Tyrols mit vorzüglicher Berücksichtigung ihrer ch Zus. auf Grund der vorhandenen Daten. 8°. 141 S. Separatabdruck d. Z Zeitschrift, III. Folge, 37. Heft 1893. Innsbruck, im Selbstverlage.

Die Schrift bringt eine fleifsige Zusammenstellung sämtlicher über Tyroler M vorliegender Litteraturangaben und eine Reproduktion aller Analysen. Unter d bieten die aus dem Jahre 1777 stammenden, von CRANTZ ausgeführten Un historisches Interesse. So werden die Rkk. eines Eisenwassers des Bades Sch folgendermafsen beschrieben: „Das W. hat 1. die Gilbwurzeltinktur nicht verä 2. Mit dem geflossenen Weinsteinsalz und dem Salmiakgeist wurde es ein w milchweifs, und nach einer Weile entliefs es kleine Wölkchen. 3. Mit den Sä liefs es sich ganz sanft ohne Gärung vermischen. Aber auf die hinzugegossene H lauge wurde es etwas grün und legte nach einer Zeit von mehreren Stunden e blafsblauen Satz zu Boden. 4. Das in Salpetersäure aufgelöste und in dieses gegossene Quecksilber senkte sich nach langsam hinzugegossenem warmen W. mit und wieder erscheinenden gelben Flocken darnieder.“ Es folgt eine quantita Bestimmung des Rückstandes u. eine in gleicher Weise durchgeführte Untersuch desselben. *f* —g—

Patente.

J. C. Richardson, London, *Umwandlung von metallischem Kupfer in Kupferox* Man taucht Feilspäne von Kupfer in Ätznatron oder Ätzkali und läfst sie dann der Luft liegen, wobei unter beträchtlicher Erwärmung Oxydation erfolgt. (EP. 4 24/2. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 932. 30/11. 93.) Bodl.

J. W. Kynaston, Liverpool, *Extraktion von Wismut namentlich aus dem Fl staub von Kupferwerken.* Man extrahiert den Flugstaub mit mäfsig verdünnter, n überschüssiger HCl, mischt zur Entfernung der H_2SO_4 mit Chlorcalcium, filtriert fällt das Wismut mit Calciumcarbonat. Aus dem so erhaltenen unreinen Wism carbonat wird durch Schmelzen mit einem Gemisch von Kochsalz und Kohle rei Wismut abgeschieden. (EP. 17 694. 4/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 932. 30/11. Bodl.

H. Lockwood, Manchester, *Verbesserte Asphaltiermischung.* Anstatt Sand, K oder ähnliche Stoffe dem Asphalt zuzusetzen, mischt der Verfasser zwei Gewichtst *Kiesabbrände* mit drei Gewichtsteilen Anthracenöl von D. 1,10. (EP. 21 064. 19/11. J. Soc. Chem. Ind. **12**. 920.) Bodl.

Brooke, Simpson und **Spiller,** Limited, und **A. G. Green,** Hackney Wick, L *besserungen in der Darstellung von Azofarbstoffen.* Diese Farbstoffe, welche Wo aus einem sauren Bade glänzend scharlachrot färben und sehr waschecht sind, wer durch Kombination von einem Molekül α-Naphtol-p-sulfosäure und einem Mole β-Naphtol mit den Tetrazoverbindungen von Azoxyanilin, F. 145°, Azoxy-o-toluid F. 168°, Azoxy-p-toluidin, F. 148°, Azoxy-m-xylidin, F. 143°, Azoanilin, A o-toluidin, F. 203°, oder Azo-p-toluidin, F. 159°, erhalten. — Die Ausführu des Verf. ist folgende. Eine Lösung von 14 Pfund Natriumnitrit in 20 Gallo W. wird allmählich zu einer durch Eis gekühlten Lsg. von 25,5 Pfund Azoxy-o-toluid F. 168°, in 100 Gallonen W. und 4,5 Gallonen 31%iger HCl gegeben. Diese Te azolsg. wird dann zu einer Lsg. von 25 Pfund α-naphtol-p-sulfosaurem Natron u 20 Pfund krystallisiertem Natriumacetat in 100 Gallonen W. gegossen. Darauf l man eine Lsg. von 14,5 Pfund β-Naphtol und 10 Pfund Ätznatron in 30 Gall W. zufliefsen, filtriert, wenn die Farbbildung beendet ist, den Farbstoff ab u. trockn oder verwendet ihn in Pastenform. Aus einem sd. saurem Bade färbt er Wo scharlachrot; die aus Azo-o-toluidin, F. 203°, erhaltene Nuance ist etwa die gleic während Azoxy-m-xylidin, F. 143°, ein mehr blaues und die übrigen Verbb. m gelbes Scharlach geben. (EP. 19 891. 4/11. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 922. 30/11. Bodl.

C. A. Sahlström, Lambeth, und **E. Parr**, Isleworth, *Neues Bleichverfahren.* Man behandelt die zu bleichende Substanz mit Permanganatlsg., bis sie eine kaffeebraune Farbe annimmt, darauf mit gasförmigem oder gelöstem Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung und preſst zum Schluſs gewöhnlichen oder ozonisierten Sauerstoff durch das Material. (EP. 14 943. 18/8. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 825. 31/10. 93.) BODL.

R. O. Paterson, Cheltenham, *Verbesserungen in der Darstellung von Leuchtgas.* Läſst man die kondensierbaren Produkte der Steinkohlendestillation zur Erhöhung der Gasausbeute durch das Gasaustrittsrohr in die Retorte zurückfließen, so setzt sich dort wegen der Höhe der Temperatur Kohle ab, die das Rohr versperrt. Der Vf. leitet die gewonnenen Gase aufwärts und dann durch ein schräges Rohr zum Gasreservoir; die Stoffe, welche sich auf diesem Wege verflüssigen, gelangen durch ein enges Rohr in das dem Gasaustrittsrohr entgegengesetzte Ende der Retorte und passieren somit dieselbe ihrer ganzen Länge nach, wobei sie vollständiger in Gas verwandelt werden. (EP. 21 649. 26/11. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1019. Dez. 1893.) BODL.

F. Eckstein, London, *Mischung zum Imprägnieren von Geweben, um dieselben wasserdicht zu machen.* Man bereitet aus l. Schieſsbaumwolle, Terpentin für sich, oder nachdem man feste Harze darin gelöst hat, und A. eine Fl., der man auch Schwefel oder Ricinusöl zusetzen kann. Die Gewebe befeuchtet man mit verd. A. oder mit W. und imprägniert sie dann mit der Lsg., die einen festen Rückstand hinterläſst, wenn der A. verdunstet. Man kann auch der Lsg. etwas bis zur gelatinösen Konsistenz eingedampftes Leinöl, welches in Terpentinöl gelöst wird, zusetzen, um die Imprägnierung auch für ein heiſses Klima geeignet zu machen. (EP. 18 932. 22/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 849. 31/10. 93.) BODL.

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von Basen durch Kondensation von Tolidin, bezw. Dianisidin und Anilin mit Formaldehyd.* Ersetzt man in dem in Patent Nr. 66 737 genannten Reaktionsgemisch aus 1 Mol. Formaldehyd, 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. basisch salzsaurem Tolidin das basisch salzsaure Tolidin durch 1 Mol. salzsaures Anilin, so erhält man eine neue Base, deren wahrscheinliche Konstitutionsformel folgende ist:

$$CH_2<\begin{matrix}N(H)-C_6H_3.C_7H_6.NH_2\\ C_6H_4.NH_2\end{matrix}.$$

Die neue Base schmilzt bei 50—55°; sie ist ll. in h. A. und Bzl., beinahe unl. in Ä.; ihr salzsaures und schwefelsaures Salz lösen sich l. in W. Mit 2 Mol. salpetriger Säure liefert der Körper eine Tetrazoverb., welche sich mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren zu wertvollen Diazofarbstoffen vereinigt. Eine analoge Base entsteht bei Verwendung von Dianisidin an Stelle des obigen genannten Tolidins. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 431. 15/4. 93. — II. Zus.-Pat. zu 66 737. 6/4. 92. — C. **93**. I. 999 und I. Zus.-Pat. zu 68 920. — C. **93**. II. 511.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von α-Naphtylaminsulfosäuren aus halogensubstituierten Naphtalinsulfosäuren.* In den halogensubstituierten Naphtalinsulfosäuren zeigt das Halogen eine groſse Beweglichkeit. So erhält man z. B. bei der Einw. von wässerigem Ammoniak auf α-chlor-, bezw. bromnaphtalinsulfosaure Salze glatt die entsprechenden α-naphtylaminsulfosauren Salze. Die Umwandlung erfolgt in der Weise, daſs α-chlornaphtalinsulfosaures Natron mit der dreifachen Menge 25%ig. Ammoniakflüssigkeit 7 Stdn. auf 200—210° erhitzt wird. Dargestellt wurden nach diesem Verfahren die Naphtionsäure und die Naphtalidinsulfosäure (LAURENT). (Patentbl. **15**. 25. DRP. 72 336. 21/5. 93.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Rosindonsulfosäuren.* Wenn man die Phenylrosindulinmonosulfosäuren 1.2.4.6 u. 1.2.4.7, sowie die daraus bei weiterer Sulfurierung erhaltenen Di- und Trisulfosäuren mit W. oder verdünnten Säuren auf 150—250° erhitzt oder mit wenig verdünnter (80%ig.) Schwefelsäure am Rückfluſskühler kocht, so gehen sie unter Abspaltung von Anilin, bezw. Anilinsulfosäuren in die entsprechenden Rosindonmonosulfosäuren, $C_{22}H_{14}(SO_3H)N_2O$, über. Letztere sind, ebenso wie ihre Salze, in W. schwer löslich und liefern im Gegensatz zu den früher dargestellten Rosindonsulfosäuren (Patent Nr. 55 227, 56 843 und 67 198) panceaurote Färbungen. (Patentbl. **15**. 25. DRP. 71 343. 14/3. 91.)

G. Grün, Prag, *Darstellung von Lackfarben.* Anstatt die zur Farbgebung bestimmten Teerfarbstoffe auf dem Füllmittel als Lacke niederzuschlagen, sollen unlösliche Teerfarbstoffe in inniger Mischung mit dem Füllmittel hergestellt werden. Zu diesem Zwecke werden entweder die Metallsalze aromatischer Nitrosooxyverbb. oder Azofarbstoffe benutzt. In die Leg. des Nitrooxykörpers wird das Füllmittel eingeschlämmt und dann mit einem Metallsalz gefällt, oder eine Diazolsg. wird mit dem Füllmittel gemischt u. dann das zu kombinierende Phenol oder Amin hinzugegeben. Man kann natürlich in letzterem Falle auch die Reihenfolge umkehren, und die Diazolsg. in die mit dem Füllmittel gemischte Phenol- etc. -lösung einfliefsen lassen. Die so dargestellten Farben sind bedeutend echter, als die nach dem früheren Verf. hergestellten. (Patentbl. **15**. DRP. 72387. 3/5. 93.)

Société annonyme des Matières colorantes et produits chimiques de Denis, *Darstellung von Anthracensulfosäure aus Anthracen.* Die Anthracensulfosäure, welche bis jetzt nur durch Reduktion der Anthrachinonmonosulfosäure in gröfseren Mengen erhalten werden konnte, entsteht nach dem vorliegenden Verf. zu 60% beim Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure von unter 66° geleg. Konzentration bei Temperaturen über 100°. Man erhitzt z. B. ein Gemenge von 100 kg Anthracen (ca. 80%ig) mit 200 kg Schwefelsäure von 53° B. auf 120—1[3]° löst die Schmelze in W. und isoliert die Monosulfosäure in Form ihres in kaltem fast unlöslichen Natronsalzes. Die Anthracenmonosulfosäure dient zur Herstellung eines sehr reinen Alizarins und zur Erzeugung von Anthracenfarbstoffsulfosäuren. (Patentbl. **15**. 25. DRP. 72226. 31/1. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen.* In dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren, Oxydation des Leukanilins in einer aus Aceton und Kochsalzlösung gemischten Löseflüssigkeit, läfst sich das Aceton auch durch die gleiche Menge Methyl- oder Äthylalkohols ersetzen. Es ist in diesem Falle aber nötig, bei erhöhter Temperatur (60—70°) und am Rückflufskühler zu arbeiten. Die Verarbeitung erfolgt nach der Vorschrift des Hauptpatents. (Pbl. **14**. 1224. DRP. 72032. 2/3. 93. Zus.-Pat. zu 70905. 20/12. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthrachryson.* Die aus Anthrachryson beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehende Disulfosäure läfst sich leicht nitrieren und liefert dabei eine Dinitroanthrachrysondisulfosäure, welche ein im W. ll., grüngelbes Pulver bildet u. Wolle direkt braun färbt. Erhitzt man diese Dinitrosulfosäure mit verd. Mineralsäuren, so werden die Sulfogruppen abgespalten, und man erhält glatt Dinitroanthrachryson. Am raschesten vollzieht sich die Rk., wenn man die Dinitroanthrachrysondisulfosäure oder deren saures Natriumsalz mit ungefähr der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge 20%ig. Schwefelsäure oder verd. Salzs. (1 Tl. konz. Säure zu 3 Tl. Wasser) ca. 10 Stunden unter Druck auf 130—160° erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse hat sich das Dinitroanthrachryson krystallinisch ausgeschieden und kann durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit werden.

Es zersetzt sich beim Erhitzen über 300° und ist l. in A., heifsem W. u. Alkali, schwer oder gar nicht l. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Chromgebeizte Wolle wird in lebhaften kastanienbraunen, thonerdegebeizte in orangebraunen Tönen angefärbt. Der Farbstoff ist sowohl als Beizenfarbstoff, wie auch als Säurefarbstoff verwendbar und ist durch ein vorzügliches Egalisierungsvermögen ausgezeichnet.

Durch nachträglichen Zusatz von Metallbeizen hat man es in der Hand, beliebig zu nüancieren. (Pbl. **14** 1198. DRP. 71964. 14/1. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von gelben Oxyketonfarbstoffen aus Protokatechusäure und Phenolen.* An Stelle der im Patent Nr. 49149 angegebenen Ausgangsmaterialien läfst sich auch Protokatechusäure einerseits, Brenzkatechin andererseits zur Darst. von Oxyketonen verwenden. Die Kondensation geschieht durch Erhitzen der beiden Substanzen mit Chlorzink. Es werden beschrieben das Tetraoxydiphenylketon aus Protokatechusäure und Brenzkatechin (F. 227—228°), das Tetroxyketon aus Resorcin (F. ca. 202°), das Pentoxyketon aus Pyrogallol (F. 145°). Alle drei färben auf chromgebeizter Faser in gelben Tönen. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72446. 10/11. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 20. März 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. **Nr. 15.** **11. April.**

Apparate.

E. C. C. Baly und **J. C. Chorley**, *Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen.* Das Instrument enthält statt Quecksilber flüssige Natrium-Kaliumlegierung, welche bei —8° gefriert u. bei 700° siedet. Die Graduierung beginnt bei 200°. Etwa 12 cm über dem Gefäfs befindet sich eine Erweiterung, die es möglich macht, dafs das Thermometer die übliche Gröfse nicht überschreitet. Der Raum oberhalb der Legierung ist mit Stickstoff gefüllt, dessen Druck, wenn das Gefäfs glühend ist, gerade dem Atmosphärendruck entspricht, wodurch Deformationen verhindert werden. Bevor das Thermometer graduiert wird, wird es 30 Stunden lang bei Glühhitze erhalten, wobei sich eine Rk. zwischen der Legierung und dem Glase vollzieht, nach deren Vollendung der Zustand des Instrumentes permanent wird. Beim Gebrauch sollen nicht mehr als 9 cm der Röhre erhitzt werden, da der Ausdehnungskoeffizient der Legierung mit der Temperatur wächst, und so der Fehler des herausragenden Fadens kompensiert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 470—71. 5/3. [14/2.].) MEYER.

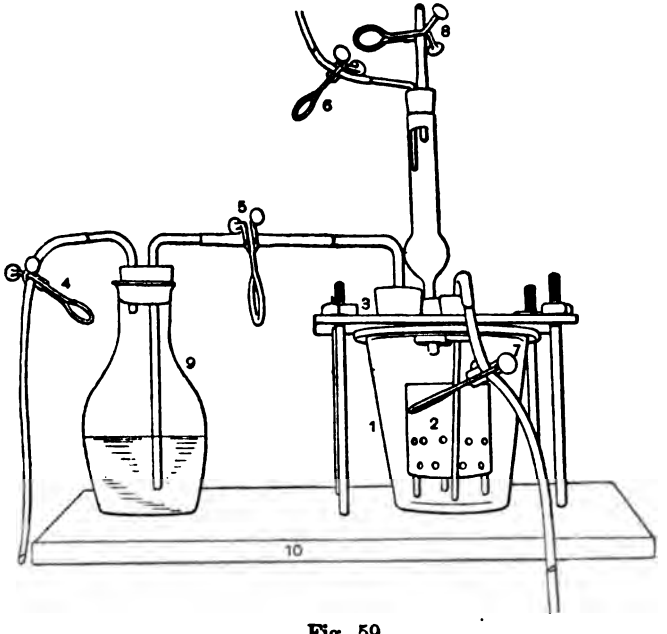


Fig. 59.

H. A. Bishop, *Schwefelwasserstoffapparat.* (Fig. 59.) Das Glasgefäfs 1 wird mit der durchbohrten Platte 3 durch Schrauben verbunden und durch eine Gummiplatte gedichtet. Das Bleigefäfs 2 nimmt das Schwefeleisen auf, die Säure fliefst nach

Öffnung des Hahnes 6 von oben zu, und der H_2S wird in der Waschflasche S waschen. Nach erfolgter Benutzung wird Hahn 4 und 5 geschlossen, durch Öf des Hahnes 7 die Säure abgezogen und nach Öffnung des Hahnes 8 Wasch zugelassen, mit welchem das Schwefeleisen von Säure gereinigt wird. W Neuerungen und Vorteile der Apparat aufweisen soll, ist aus der Beschreibung zu erkennen. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 48.) BODLÄN

Carl Mirus, *Ein neuer Gasentwickelungsapparat* (Fig. 60). Der Fuſs des App besteht aus der Waschflasche *B*, darauf sitzt unter Vermittelung eines eingeschl Glasstopfens die eigentliche Gasentwickelungaflasche *A*, u. auf dieser ist eine Trockenflasche *C* aufgeschmolzen. Der Säurezufluſs geschieht durch einen Tropftrichter *f*, die verbrauchte Säure flieſst kontinuierlich unten durch einen regulierbaren Hahn *b* ab. (Chem.-Ztg. **18**. 314. 3/3.) MUHLERT.

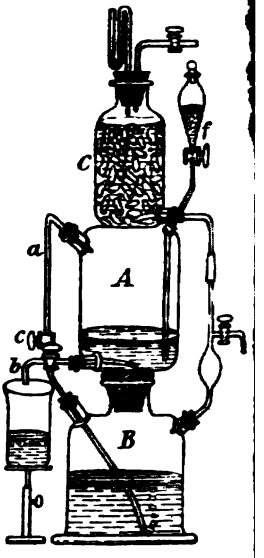


Fig. 60.

Carl Mirus, *Der Wert der Toluolthermometer.* Vf. warnt vor Überschätzung der von der Tagespresse in den Himmel gehobenen Toluolthermometer. Während der Gefrierpunkt des Toluols allerdings sehr niedrig (ca. $-100°$) und sein Ausdehnungskoeffizient ungefähr fünfmal so groſs ist als der des Quecksilbers, ist seine Wärmekapazität ein 60-mal geringere, was für wissenschaftliche Instrumente natürlich sehr nachteilig ist. Auſserdem ist es sehr schwer (? d. Ref.) wasserfrei zu bekommen, was sich bei Minimalthermometern sehr unangehm fühlbar macht, indem die sich bildenden winzigen Eiskrystalle den registrierenden Stift festhalten. Besser würde sich vielleicht das bei 204° sd. Jodtoluol eignen, mit welchem Vf. Versuche anstellt. (Chem.-Ztg. **18**. 331. 7/3.) MUHLERT.

Julius Peters, *Neuerungen an Polarisationsvorrichtungen.* Bekanntlich benut man in Laboratorien als Beleuchtungsquelle für Polarisationsapparate die HEFNER'sch Lampe, für welche von BANGERT ein eiserner Cylinder mit heller Porzellanplatte a der dem Tubus abgekehrten Seite empfohlen worden ist. Wegen der Explosionsg fahr hat man aber von der Anwendung dieses sich stark erhitzenden Cylinders b Petroleumlampen ganz absehen müssen, aber auch bei Gaslampen ist die Wär die er ausstrahlt, lästig und unter Umständen auch für die Erzielung richtiger sultate nicht unbedenklich. BANGERT's Cylinder ist aus der Überlegung entstand daſs der Polarisationsraum verdunkelt werden soll, da aber das damals übliche linderglas eine eiserne Umhüllung nicht ertragen haben würde, muſste man di zum Metall greifen. Auch das Hartglas würde bei einem Metallmantel nicht b ständig genug sein, es verträgt aber ganz gut eine Umhüllung von Asbest, die eb gut verdunkelt als die Metallhülse, u. vor dieser noch den Vorzug besitzt, die Wä weniger stark auszustrahlen. Auf Veranlassung von HERZFELD hat Vf. daher e derartige Polarisationslampe mit Hartglascylinder und dunkel gefärbtem Asbestma konstruiert, welche sich bewährt hat. Man kann diesen Cylinder auch gefahrlos a Petroleumlampen setzen.

Vf. stellt ferner die Fassung der Polarisationsröhren nicht mehr aus Met sondern aus Hartgummi her. Dieses Material ist bekanntlich gegen alle hier v kommenden Lösungsmittel sehr widerstandsfähig u. deshalb dem Metall vorzuziehe

Diese Röhren, auf die Vf. ebenso wie auf die oben erwähnten Cylinder Musterschutz angemeldet hat, haben sich bei monatelangem Gebrauch durchaus bewährt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 103—4. Februar.) SACHSSE.

André Bidet, *Laboratoriumsapparate.* 1. *Ein Heber zum Konstanthalten des Niveaus.* Derselbe besteht aus der S-förmigen Röhre (Fig. 61), an welche etwas oberhalb der unteren Biegung die seitliche Röhre $O'S$ angelötet ist. Der Schenkel C taucht in das Gefäfs, dessen Niveau konstant gehalten werden soll. Das W. strömt kontinuierlich durch A u. kann also entweder direkt durch S abfliefsen oder durch B in das Gefäfs fliefsen. Die untere Biegung des Hebers bildet eine Art Schale, die immer mit Fl. gefüllt bleibt. Sinkt das Niveau in dem Gefäfse unter diese Schale, so strömt das W. von B nach C, also in das Gefäfs, im umgekehrten Falle durch den Heber aus diesem ab. Bei O' hat das angelötete Rohr eine Öffnung, damit dasselbe niemals als Heberschenkel mitwirken kann. Der Schenkel C hat ebenfalls eine seitliche Fl., damit keine Gasblasen darin aufsteigen können.

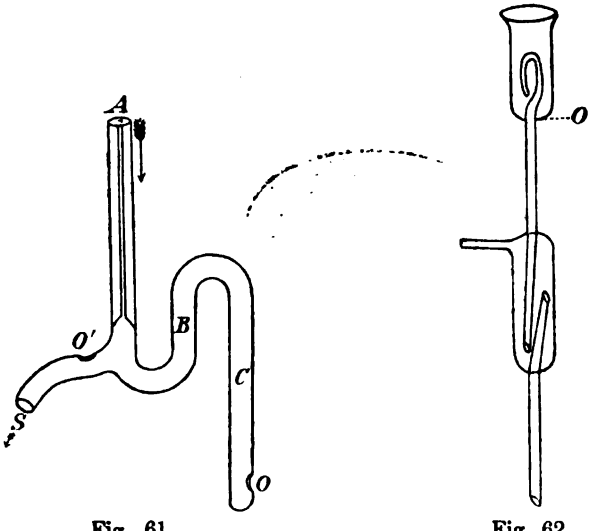


Fig. 61. Fig. 62.

2. *Eine Sicherheitsröhre* (Fig. 62). Dieselbe dient gleichzeitig zum Entweichen der entwickelten Gase u. soll das Herausschleudern der durch plötzliche Druckerhöhung in den Trichter gelangenden Fl. verhindern. Der Apparat ist wohl ohne weiteres verständlich bis auf die Öffnung O. Wenn der Druck aufhört, soll die in dem Trichter enthaltene Fl. durch die Öffnung O ablaufen u. wieder in das cylindrische Reservoir zurückkehren, was dem Ref. nicht verständlich ist.

3. *Ein Kühlrohr mit innerer Wasserzirkulation* (Fig. 63). Dasselbe besteht gewissermafsen aus einer engen, doppelwandigen Glasglocke, die an ihrer Öffnung durch einen doppeltdurchbohrten Stopfen geschlossen ist. Durch diesen gehen die Glasröhren für den Ein- und Austritt des W. Durch das Rohr T fliefst die in dem ringförmigen Kondensationsraume kondensierte Fl. ab.

4. *Ein Wechselapparat für Kühler.* Bei manchen Operationen ist die successive Anwendung des aufsteigenden und absteigenden Kühlers erforderlich. Um diesen Wechsel ohne grofse Unterbrechung vorzunehmen, hat Vf. den Apparat Fig. 64 konstruiert. Derselbe besteht aus dem äufseren Rohre E mit zwei Ansätzen, der eine R, in Form eines Trichters, steht mit einem aufsteigenden Kühlrohre in Verb., der

andere *D* mit einem absteigenden. Im Inneren der Röhre *E* gleitet mit g
Reibung eine zweite kürzere Röhre *I*, die an ihrem unteren Ende die seitlich
nung *O* trägt. Beide Rohre sind durch einen Kautschukring verbunden. Dur
Kautschukstopfen, der *I* schließt, ist ein Trichterrohr, ein Thermometer oder so
Hilfsapparat geführt. Der ganze Apparat wird nun auf den Kolben gesetzt, in
sich die zu destillierende Fl. befindet, u. man kann dann durch Drehung der
I den Inhalt des Destillierkolbens entweder, wie in der Figur, mit dem aufsteig
oder mit dem absteigenden Kühler in Verb. bringen, je nachdem man die Öf
O nach dieser oder jener Seite dreht.

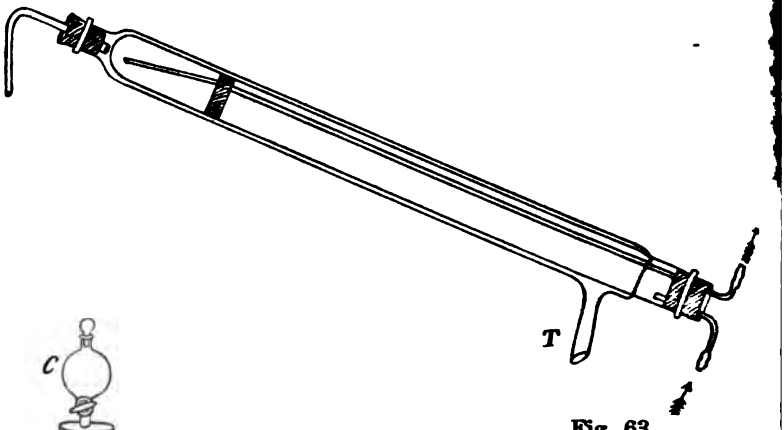


Fig. 63.

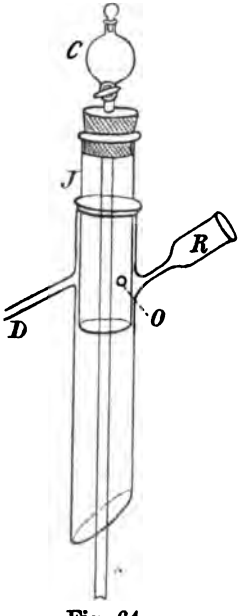


Fig. 64.

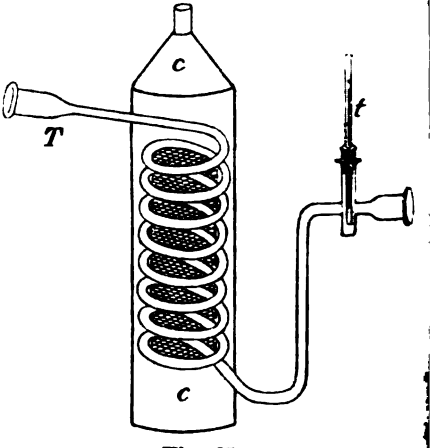


Fig. 65.

5. *Ein Apparat zum Überhitzen von Dämpfen* (Fig. 65). Derselbe besteht aus ei
cylindrischen, kupfernen Schlange in einem Mantel aus Eisenblech *c*, der in ei
offenen Konus endigt. Die Wasserdämpfe treten durch *T* ein und durch die d
Thermometer *t* tragende Öffnung aus. Die Schlange ist mit einem Drahtgefle
umgeben. Das Ganze läßt sich durch einen Bunsenbrenner leicht auf 300° und dar
über bringen. (C. r. **118**. 478—81. [26/2.*].) Sachse.

Herbert-Lehmbeck, *Selbstthätige Spiritusgebläselampe.* Die Arbeitsweise mit der 6 u. 67 abgebildeten Lampe ist sehr einfach. Man löst zunächst die mit einem heitsventil versehene Füllschraube *A*, füllt den Kessel aus einem beigegebenen maſse mit ca. 180 ccm Spiritus u. setzt die Füllschraube wieder fest ein. Durch drehen der seitlichen Regulierschraube *B* öffnet man danach das Ausströme-, füllt die unter dem Dreifuſse befindliche Anheizschale mit Spiritus, entzündet ben und schiebt die Schale unter den Kessel. Nach drei Minuten ungefähr der Spiritus zu kochen anfangen, worauf man die Anheizschale auslöscht und sströmenden Gase an der Öffnung der Kesseldecke entzündet. Soll die Lampe Betrieb gesetzt werden, so ist durch Rechtsdrehen der Regulierschraube das l zu schlieſsen. Um der vertikalen Stichflamme eine horizontale Neigung zu , setzt man das beigegebene Kniestück fest in die Ausströmungsöffnung des ls. Die Prüfung ergab, daſs die Lampe nur mit sehr starkem Alkohol, also 95er, noch besser 99er, gut funktioniert, ein Übelstand ist auch der bedeutende nsverbrauch, die 180 ccm Füllung reichte verhältnismäſsig nur kurze Zeit. dem kann aber die Lampe empfohlen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 6. Februar.) SACHSSE.

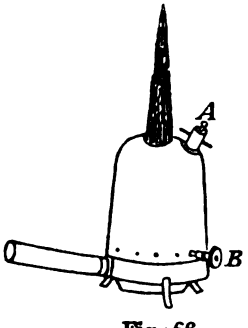


Fig. 66.

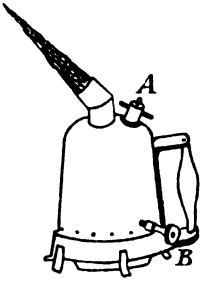


Fig. 67.

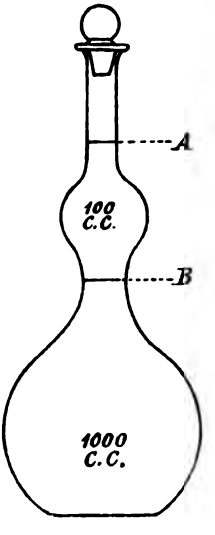


Fig. 68.

Wm. B. Giles, *Über eine Modifikation des Literkolbens.* (Fig. 68.) Der Kolben hält bis zur Marke *B* genau 1000 ccm, von da bis *A* 100 ccm. Man verwendet zur Darst. von Normallsgg., indem man 1100 ccm einer Lsg. von etwas gröſserer der gewünschten Stärke durch Auflösung einer gewogenen Menge des Reagens stellt, 100 ccm abgieſst und zur genauen Titerstellung verwendet und dann durch atz von W. zu den verbleibenden 1000 ccm den genauen Titer herstellt. Hier-ch wird die Umrechnung bei der genauen Einstellung vereinfacht und die Fehler-lle ausgeschlossen, die in der Abmessung des für die Titerstellung verwendeten les der Fl. liegt. (Chem. News **69**. 99—100. 2/3.) BODLÄNDER.

Marius Otto, *Apparat für fraktionierte Destillationen* (Fig. 69). Der Apparat eht aus einer Reihe eiförmiger Glaskugeln, die unter sich durch Glasröhren von

verschiedenem Durchmesser in Verb. stehen. Die grofsen Axen der Kugeln [illegible] vertikal, die Kugeln sind in aufsteigender Linie hinter einander angeordnet, [illegible] der Horizontalen etwa einen Winkel von 20° macht. Um das Funktionieren Apparates zu erklären, nimmt Vf. an, man habe ein Gemisch von Bzl. u. Toluol zu destillieren. Das Gemisch der Dämpfe tritt aus dem Ballon durch eine Röhre von starkem Durchmesser in die erste Kugel und kondensiert sich dort teilweise. Die kondensierte Fl. sammelt sich am Boden der Kugel an, der Überschufs fliefst durch das untere Rohr in den Destillierkolben zurück. Der zurückbleibende Teil der Fl. dient zum Waschen der Dämpfe, die unaufhörlich aus dem Kolben entweichen. Zuletzt hat man in den oberen Röhren einen aufsteigenden Strom von Dämpfen, die immer reicher an Benzol werden, und in den unteren Röhren einen absteigenden Strom von Fl., die immer reicher an Toluol wird, je mehr man sich dem Kolben nähert. Der App. hat gewöhnlich 5 — 7 Kugeln, will man mehr anwenden, so verbindet man mehrere solcher Reihen mit einander. Vf. hat die Wirkung seines Apparates bei Destillationen von Benzol und Toluol und von Methylalkohol und Aceton mit der Wirkung des Apparates von Le Bel und Henninger verglichen und zeigt diesen Beispielen die Vorzüge seines Apparates. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] 197—200. 5/3.) Sachse.

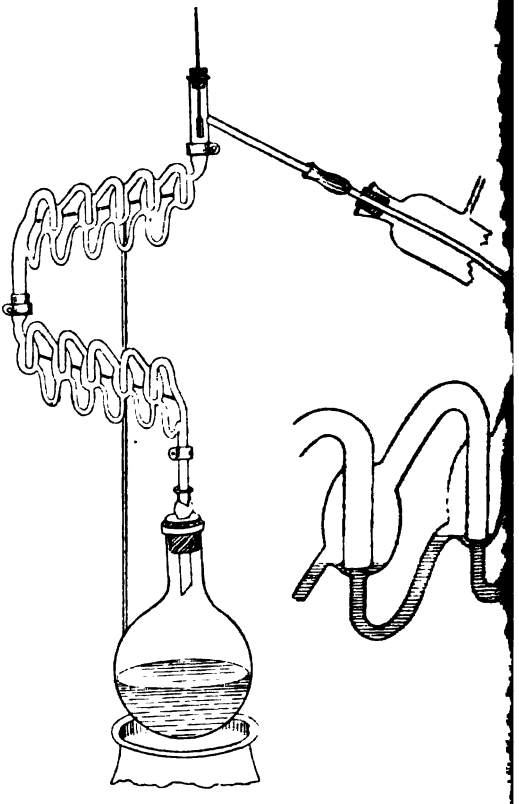


Fig. 69.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Elektrochemische Notizen.* Polemische Bemerkungen [illegible] Classen's Buch über Elektrolyse, welche A. Classen in einer Entgegnung zu widerlegen sucht. (Z. anorg. Ch. **6**. 43—44. 21/2.) Meyer.

Gaetano Magnanini, *Die Farbe der Ionen.* Die Hypothese, dafs die Farbe der Salzlsgg. wesentlich durch die der Ionen, die darin enthalten sind, bestimmt wird, dafs also im allgemeinen der Teil der Elektrolyten, der dissociiert ist, eine verschiedene Färbung hat von dem Teil, der nicht dissociiert ist, steht im Widerspruch mit den Thatsachen. Wenn die Permanganate dasselbe Spektrum haben,

wehn die Kupfer-, Kobalt, Ferrosalze und die Chromate dieselbe Färbung haben, so hängt das weniger mit der Thatsache zusammen, daſs diese Substanzen dasselbe Ion haben, als mit der allgemeineren Thatsache, daſs die Salze ein u. desselben Metalls, die dieselbe Oxydationsstufe haben, sich ähnlich sind. Wenn die Ferro- und Ferrisalze eine verschiedene Farbe zeigen, so beruht dies nicht auf der verschiedenen Farbe der Ionen Fe″ und Fe‴, sondern auf einem komplexeren Einfluſs, durch den der Übergang von einer Oxydationsstufe zu einer anderen immer eine Änderung der Farbe bedingt. Manchmal beobachtet man dieselbe Änderung auch bei Verbb., die derselben Form angehören, wie es z. B. bei dem Ferrosulfocyanat der Fall ist, dessen Färbung sich in keiner Weise mit der der anderen Ferrisalze vergleichen läſst. Diese Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens ist übrigens, wie Vf. schon in seiner ersten Mitteilung (**92**. I. 117) betont hat, kein Argument gegen die elektrolytische Dissociation. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 48—56. 12/2. Modena.) SACHSSE.

G. Hinrichs, *Atomgewichte.* Vf. berechnet nach seiner Methode Cl = 35,5, Br = 80, J = 127 und S = 32, wenn Ag = 108 angenommen wird. (C. r. **118**. 528—31. [5/3.*].) SACHSSE.

O. Šulc, *Eine Erörterung.* Zu der Arbeit *über einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen* (vgl. **93**. II. 186) bemerkt Vf. noch das Folgende. *Rhamnose* dreht das polarisierte Licht in wss. und isopropylalkoholischer Lsg. nach rechts in methyl- und äthylalkoholischer Lsg. nach links. In wss. und isopropylalkoholischer Lsg. zeigt Rhamnose normale Werte für das Molekulargewicht in methyl- und äthylalkoholischen Lsgg. entschieden höhere Werte. Der Grund zu diesen Erscheinungen ist nach Vf. die Entstehung von Rhamnosealkylaten, welche linksdrehend sind und in den niedriger sdd. AA. nicht dissociieren, während Rhamnosehydrat durch Amylalkohol dissociiert wird. Diese Anomalien sind nicht wie G. BARONI glaubt, auf etwaige Nichtberücksichtigung der Barometerkorrektionen zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 594—95. 19/3. [22/2.].) FROMM.

Svante Arrhenius, *Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck.* Die Frage, wie die Gefrierpunktserniedrigung mit dem osmotischen Druck einer wss. Lsg. bei gröſseren Konzentrationen zusammenhängt, sucht Vf. auf Grund der von JUBLIN über den Dampfdruck unterkühlten W. und des Eises erbrachten Daten (Bihang d. Stockh. Ak. **17**. Afd. **1**. Nr. 1. 1891) zu erörtern. Es ergiebt sich hieraus, daſs der Logarithmus des Verhältnisses der beiden Dampfdrucke der Temperatur proportional sich ändert. Vf. erklärt, daſs damit bewiesen sei, daſs der osmotische Druck einer Lsg. auf dem der Unters. zugänglichen Gebiete ihrer Gefriertemperatur proportional sei. Dasselbe Resultat meint Vf. thermodynamisch aus der Änderung der latenten Schmelzwärme mit der Temperatur nachweisen zu können. (Es scheint, als ob Vf. unter dem osmotischen Drucke einer Lsg. den unter der Annahme, daſs der osmotische Druck auch bei groſsen Konzentrationen der absoluten Temperatur proportional sei, auf 0% reduzierten Druck versteht. Dies ist jedoch in der Abhandlung nirgends bemerkt, so daſs Referent nicht im stande ist, mit Sicherheit die Meinung des Autors wiederzugeben.) (WIEDEMANN's Ann. **51**. 493—99.) NERNST.

E. H. Loomis, *Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen.* Die Arbeit enthält die ausführlichere Mitteilung über das bereits (**93**. I. 1003) besprochene Verf. Vf. betont ausdrücklich, daſs er von den Unregelmäſsigkeiten der Gefrierpunktskurven, welche PICKERING zu Gunsten seiner „Hydrattheorie" gefunden haben will, nichts bemerken kann, indem er nur durchaus stetige Kurven erhielt. Die Nichtelektrolyte geben auch bei groſsen Verdünnungen nahe normale Werte (s. w. u.). (WIEDEMANN's Ann. **51**. 500—23. [3/3.] Physik. Inst. Straſsburg.) NERNST.

F. Kohlrausch, *Bemerkung zu der obigen Abhandlung von Herrn Loomis.* bespricht die Unterschiede, welche sich zwischen den Resultaten der vorstehenden Arbeit und den Unterss. von JONES (S. 315) ergeben haben. Dieselben sind auffallend, dafs sich offenbar irgendwo eine noch nicht aufgeklärte Fehlerquelle findet, und es fehlt also nach wie vor an Beobachtungsreihen für die Gefrierpunktserniedrigung verd. Lagg., die unbedingt zuverlässig sind. Beim Zucker z. B. sind von JONES beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen bis fast 0,02% höher, als LOOMIS, und es entsteht die Frage, ob das von JONES benutzte und mit einem grofsen Quecksilbergefäfs versehene Thermometer zuverlässig war; insbesondere der Einfluſs von Druckschwankungen nicht zu unterschätzen. Die eigentümlichen Krümmungen der Kurven von JONES bieten jedenfalls viel Unerwartetes. (WIEDEMANN's Ann. **51**. 524—28. [3/3.] Strafsburg.) NERNST.

Ph. A. Guye, *Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle.* Wie schon öfter hervorgehoben, legen gewisse Abweichungen, die einige Fll. von der Theorie von VAN DER WAALS aufweisen, die Vermutung nahe, dafs daselbst eine Polymerisation der Moleküle im flüssigen Aggregatzustande störend eingreift. Eine solche ist nun neuerdings von RAMSAY und SHIELD's (**93**. II. 708) durch ihre Kapillaritätsversuche sehr wahrscheinlich gemacht, und zwar gerade bei solchen Substanzen, die aus dem obengenannten Grunde zur Polymerisation zu neigen scheinen. Vf. resumiert die bisher hauptsächlich von YOUNG (**93**. I. 146; II. 961) konstatierten Abweichungen von der Theorie der übereinstimmenden Zustände u. macht besonders auf folgende Punkte aufmerksam: 1. Wenn die Kurve, welche den Mittelwert zwischen den Dichten im flüssigen und dampfförmigen Zustande in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, keine gerade Linie bildet, wie es nach der Regel von CAILLETET u. MATHIAS (vgl. darüber **93**. I. 145) sein sollte, sondern eine Krümmung aufweist, so ist die Fl. stärker polymerisiert als ihr gesättigter Dampf. — 2. Wenn die Verdampfungswärme nicht stetig mit der Temperatur abnimmt, sondern ein Maximum aufweist, so ist das gleiche der Fall. — 3. Die Dampfspannungskurven schneiden sich in der Regel nicht; nur wenn Polymerisation bei einer Fl. auftritt, wird ihre Kurve so deformiert, dafs sie diejenige anderer Fll. zu schneiden vermag. — 4. Von VAN DER WAALS ist eine (empirische) Formel gegeben worden, wonach:

$$\log \pi - \log p = f \frac{\vartheta - T}{T}$$

ist, worin π und ϑ den kritischen Druck und die kritische Temperatur, p und T zwei zusammengehörige Werte des Druckes und der Temperatur bedeuten; f ist eine Konstante, deren Zahlenwert in der Regel nahe bei 3,06 liegt. Findet man für f höhere Werte, so ist auf eine Polymerisation zu schliefsen, doch beweist ein normaler Wert von f nicht, dafs etwa keine Polymerisation vorhanden ist; Wasser z. B., das sich nach allen bisherigen Erfahrungen stark polymerisiert, liefert nahe normale Werte.

Wie Vf. betont, ist bei allen physikalisch-chemischen Unterss., die Fll. betreffen, — gleichgültig, worum es sich handelt (Lichtbrechung, Drehungsvermögen etc.) — auf diejenigen Fll., die keine Polymerisation anzeigen, ganz besonders zu achten, weil hier am meisten Hoffnung ist, zu einfachen Regeln zu gelangen; es ist wohl möglich, dafs einfache Gesetze verdunkelt worden sind, weil die Polymerisationserscheinungen Störungen erzeugten. (Arch. sc. phys. Genève [3.] **31**. 38—48. 164—75. Genf. Chem. Laboratorium.) NERNST.

Ph. A. Guye, *Die kritische Dichte.* Nach der Theorie von VAN DER WAALS sollte die kritische Dichte das 2,667-fache von der theoretischen DD. sein; nach YOUNG ist sie aber in der Regel das 3,85-fache (**93**. I. 146; II. 961). Vf. weist

f hin, dafs nach einer O. E. MEYER angebrachten Korrektion die kritische e das $^8/_3 \sqrt{2} = 3{,}77$-fache der theoretischen sein müfste (? d. Ref.), was mit rfahrung ungleich besser stimmen würde. (Arch. sc. phys. Genève [3.] **31**. 176—80.)

NERNST.

Eugen Lellmann u. **Albert Liebmann**, *Über die Affinitätsgröfsen der Basen.* bhandlung.) Bei gewissen Repräsentanten organischer Basen zeigte sich nach LMANN und GROSS (**91**. I. 525; II. 465) ein Schwanken der Affinitätsgröfse um Mittelwert. Das Gleiche fanden LELLMANN und GÖRTZ (**93**. I. 1010) beim n bestätigt, und wurde zugleich ein Gleichgewichtszustand festgestellt, der beers leicht und oft aufgesucht wird. Schon LELLMANN und GÖRTZ unternahmen s., um die Einflüsse zu ermitteln, welche auf ein im Gleichgewicht befindliches em so wirken, dafs dasselbe diesen Zustand verläfst.

Zu diesen Einflüssen gehört zunächst die durch Schütteln verursachte mechahe Erschütterung der Lsgg., wodurch die Affinitätsgröfse des Anilins erhöht wird, sich aus folgender Tabelle ergiebt:

Behandlung der Lösung	$\varkappa$
Gleich nach der Anfertigung der Lösung	59,99
Nach eintägigem Stehenlassen	62,75
Nach fünfstündigem Schütteln	74,70
Nach weiterem, siebenstündigem, Schütteln . . .	81,76.

Hierzu diente eine Anilinlsg. mit 5 mg-Äquivalenten salzsaurem Anilin und der chen Menge Buttergelb im Liter. Zu den weiteren zehn Versuchsreihen wurden g. mit 4,34 mg-Äquivalenten Anilin im Liter verwendet, welche in 100 ccm 50 ccm immer benutzten Buttergelblsg. enthielten. In den beigefügten Tabellen ist stets Extinktionskoeffizient ε angegeben, welchem die Menge des entstandenen salzren Buttergelbs proportional ist. Schüttelt man die Lsg. in einer sorgfältig geigten und ausgeglühten Platinflasche, so ergiebt sich eine aufserordentlich starke hme des salzsauren Buttergelbs, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	ε
Gleich nach der Mischung	0,7481
Nach sechsstündigem Schütteln	0,3524
Nach ruhigem Stehen über Nacht	0,3524
Nach fünfstündigem Schütteln	0,2803
Nach zweitägiger Ruhe	0,2789
Nach sechsstündigem Schütteln	0,2405
Nach fünfstünd. Schütteln u. Stehen über Nacht	0,2328.

Da der Ausschlufs des Lichtes den stärkeren Effekt nicht hervorgebracht haben nte, wie besondere Verss. zeigten, so mufste das Platin bei der Veränderung der initätsgröfse eine Rolle spielen. Beim Schütteln der Lsg. in einem Glaskolben, cher Stücke von Platinblech enthielt, zeigte sich auch anfangs der Einflufs des tins, jedoch kehrte beim weiteren Schütteln die Lösung auf den ursprünglichen ndpunkt zurück, und ist es noch rätselhaft, welcher Einflufs hier dem vom Platin geübten Effekt entgegenwirkt.

Auch Gold verringert besonders bei gleichzeitiger Erschütterung die Menge des sauren Buttergelbs, jedoch nimmt auch hier die anfänglich verringerte Menge des teren wieder zu. Die Veränderungen am Anilinmolekül sind wahrscheinlich auf n Anprall desselben an die Gefäfswände zurückzuführen, vorausgesetzt, dafs diese e geeignete Beschaffenheit haben.

Auch magnetische u. elektromagnetische Einflüsse verändern die Affinitätswerte,

wobei die richtende und beruhigende Wirkung des Magnetismus den Affinitäts… kleiner werden läfst.

Das Anilin besitzt demnach wohl einen bestimmten Affinitätswert, welcher … unter dem Einflusse verschiedener Einwirkungen sowohl gröfser wie kleiner wer… kann. Beim Aufhören dieser Wirkungen stellt sich das alte Gleichgewicht wie… her. In den Fällen, wo die Lsg. dem alten Gleichgewicht auch ohne sichtbares … hören des äufseren Einflusses wieder zustrebt, mufs man das Hinzukommen … entgegengesetzten Einw. annehmen.

Offenbar treten unter entgegengesetzten Einwirkungen auch entgegengesetzte … änderungen des Anilinmoleküls ein, welche sich nur langsam wieder ausgleichen … nicht ohne Einfluſs auf die Gröfse der Basizität bleiben können. Diese Erscheinun… haben zum Teil eine allgemeinere Bedeutung, da das Anilin nicht die einzige B… ist, welche sie zeigt. (Liebig's Ann. **278**. 141—52. 10/2. [19/11. 93.] Gieſsen. Phys… chem. Univ.-Institut.) Wachter.

Eugen Lellmann u. **Albert Liebmann**, *Über die Affinitätsgröſsen der Säure…* (5. Abhandl.) Die Unterss. von Lellmann u. J. Schliemann (**93**. I. 1059) hab… ergeben, daſs zu den Unterss. über die Affinitätsgröſse der Säuren zunächst … Lösungsmittel nötig ist, welches durch seine Menge keinen Einfluſs auf die che… Eigenschaften der gelösten Substanzen ausübt und sich indifferent erweist. … solche Lösungsmittel erscheinen ca. 50%ig. A. und 50%ig. Aceton. Nicht geeign… erscheinen z. B. Wasser und 96%ig. Alkohol, da im W. die Affinitätswerte mit … Verdünnung wachsen und sich hierbei von einander entfernen, während umgeke… im 96%ig. A. die Affinitätsgröſsen mit steigender Verdünnung abnehmen u. hierb… diese Gröſsen sich scheinbar gleichzeitig nähern. Z. B. *α-Oxyisobuttersäure* (96%ig. A.)

Angewandt	Gleichgewichtszustand				$\varkappa$
Oxyisobutters. Kalium	Oxyanthrachinon-Kalium	Oxyisobuttersaures Kalium	Oxyanthrachinon	Oxyisobuttersäure	
3,635	0,0451	3,590	0,9549	0,0451	40,99
7,27	0,0578	7,213	0,9422	0,0578	45,12
14,54	0,0740	14,47	0,9260	0,0740	49,48
29,08	0,0912	28,99	0,9088	0,0912	55,29

Nachdem Vff. zuvor das Absorptionsverhältnis für Oxyanthrachinonsalz in Wasser-Aceton bestimmt hatten, fanden dieselben folgende Werte für $\varkappa$ (in 50%ig. Aceton): Benzoësäure $\varkappa = 22{,}49$; Zimmtsäure $\varkappa = 18{,}15$; Phenylessigsäure $\varkappa = 25{,}53$. Diese Affinitätskonstanten sind etwas höher, als jene in Wasser-Alkohol beobachteten, weshalb der Einfluſs der Lösungsmittel auf die relativen Affinitätsgröſsen zu studieren ist.

Bei stärkeren Säuren mufs von den Salzen mehr in Rk. gebracht werden, um eine mit genügender Sicherheit bestimmbare Menge Oxyanthrachinonsalz zu bilden, als bei den schwächeren Säuren. Da nun durch Auflösung gröſserer Salzmengen das Lösungsmittel nicht unerheblich verändert wird, und die Natur des letzteren auf die Affinitätsgröſsen von Einfluſs ist, so ruft die fortschreitende Veränderung der gelösten Salzmenge bei höheren Konzentrationsgraden eine scheinbare Ungültigkeit des Gesetzes vom chemischen Gleichgewicht, also eine Veränderung der Affinitätsgröſsen hervor. Dieses zeigte sich bei der Sulfanilsäure und Salicylsäure, und zwar fallen bei ersterer die Affinitätswerte mit zunehmender Konzentration, während sie bei der Salicylsäure, im ganzen genommen, steigen.

So starke Säuren lassen sich nicht mehr mittels Oxyanthrachinon sicher untersuchen, und ist hierzu ein Indikator mit stärker sauren Eigenschaften nötig, welcher

schon mit kleinen Mengen Salz einen genügend grofsen Farbenumschlag giebt. Als geeignet scheint hierzu Oxythymochinon (H. Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 900) zu sein.

Bei Wiederholung der Unterss. von Lehmann und Schliemann über das Oszillieren der Affinitätsgröfse bei gewissen Säuren zeigte es sich an der hierzu besonders geeigneten Phenylessigsäure, dafs die Schwankungen in noch weiteren Grenzen stattfinden können, als man bisher beobachtete. Die Werte von x schwankten bei der Phenylessigsäure zwischen 16,29 und 24,81. Drei konzentriertere Lagg. der Serie hatten dreimal ihren Zustand geändert, während die verdünnteste erst beim zweiten Mal von dem noch rätselhaften Einflusse getroffen wurde, der die Affinitätsgröfse zu erhöhen strebt.

Hinsichtlich der Ursachen dieses Wechsels der Affinitätsgröfsen giebt vielleicht die vierte Abhandlung einige Anhaltspunkte, aufserdem ist es möglich, dafs Vorgänge in der Atmosphäre (Gewitter) auf die Lagg. einen Einfluſs ausübten.

Die Phenylessigsäure erschien wegen des sehr beträchtlichen Wechsels im Reaktionsvermögen als geeignet, die Dissociationshypothese auf ihre Annahme, dafs die chemische Wirkung der Dissociation proportional sei, zu prüfen, indem bei einem solchen Abhängigkeitsverhältnis sich dieser Wechsel im elektrolytischen Leitungsvermögen wiederspiegeln mufste. Die untersuchten Lagg. zeigten nun in einem Zeitraum von 19 Tagen bei Berücksichtigung der zulässigen Fehlergrenzen keine Veränderung im Leitungsvermögen, und ergiebt sich demnach von neuem, dafs Proportionalität zwischen Dissociation, resp. Leitungsvermögen u. chem. Reaktionsfähigkeit nicht besteht, ja, dafs bei den Verss. der Vff. nicht einmal ein Parallelismus zwischen beiden statt hatte.

In einem Anhang wendet sich Lellmann gegen einige kritische Äufserungen Nernst's (**93**. I. 812), über die früheren Abhandlungen von Lellmann u. Schliemann.

Auch Nernst scheint keine chemische Rk. bekannt zu sein, die im Verhältnis der Dissociationskonstanten verläuft, und hat Lellmann auch sonst keine Veranlassung, etwas von dem früher Behaupteten zurückzunehmen. Die Behauptung Nernst's, dafs Lellmann und Schliemann die Gleichung:

$$\frac{\text{Säure I} \times \text{Säureion II}}{\text{Säure II} \times \text{Säureion I}} = \text{konst.}$$

bestätigt fanden, ist nicht richtig, indem diese von Nernst unter der Annahme der vollständigen Dissociation der Salze in den Lagg. entwickelt wurde, während Lellmann und Schliemann die Versuche über die Konkurrenz zweier Säuren in 50%igem A. ausgeführt haben, wo eine vollständige Dissociation der Salze nicht stattfindet.

Hinsichtlich der Brauchbarkeit von Lösungsmitteln ist ein Gemisch von A. und W. im physikalischen Sinne wohl „ein ziemlich undankbares", in chemischer Beziehung dagegen ein äufserst brauchbares Lösungsmittel, und findet man dieselben Verhältnisse bei Wasser-Aceton. (Liebig's Ann. **278**. 152—73. 10/2. [19/11. 93.] Gieſsen. Phys.-chem. Univ.-Inst.) Wachter.

M. Carey Lea, *Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft. Zweite Abhandlung. Umwandlung von Energie durch gleitenden Druck.* In seiner ersten Abhandlung hat Vf. den Nachweis erbracht, dafs es möglich ist, durch Druck, d. h. durch eine rein mechanische Wirkung chemische Rkk. hervorzubringen (**93**. II. 905). Es hat sich nun gezeigt, dafs sich durch „gleitenden" Druck, d. h. durch eine Kombination von Druck und gleitender Bewegung, wie man sie bei der

Handhabung des Pistills in der Reibschale ausübt, mit geringem Kraftaufwand u endlich viel gröfsere Wirkungen erzielen lassen, als durch einfachen Druck allei Vom theoretischen Standpunkt aus ist diese Thatsache leicht verständlich, wenn m annimmt, dafs eine derartige gewaltsame Reibung die molekulare Bewegung in ähn licher Weise steigert, wie etwa ein straffer Bogen die Schwingungen einer gespannt Saite. Unter dieser Voraussetzung läfst sich auch einsehen, dafs durch gleitend Druck die Überführung einer Substanz in eine solche mit geringerem spez. Gewic wohl möglich erscheint. — Einige Dezigramme der zu prüfenden Substanzen wurd in einer Reibschale aus unglasiertem Porzellan in feiner Schicht verteilt und da das Pistill aus demselben Material mit möglichst grofser Kraft in rotierende Bewegu versetzt. Goldsalze zeigen bei dieser Behandlung besonders auffällige Erscheinungen Natriumgoldchlorid lieferte bis zu 4% der angewandten Substanz an reduziertes Golde. Quecksilberoxyd und Quecksilbersalze, Platinsalze, Silbersalze und Ferr cyankalium wurden ebenfalls zum Teil reduziert. Hierbei ist besonders beachtenswer dafs, während man bei der früheren Versuchsanordnung (Pressen der Substanzen i Schraubstock) Quecksilberchlorid einem Drucke von 70 000 Atm. aussetzen konnt ohne dafs es eine Veränderung erlitt, durch gleitenden Druck schon nach 15 Minut deutliche Zers. zu Calomel eingetreten war. Da nun Quecksilberchlorid bekanntlic beim Erhitzen unzersetzt sublimiert, so schliefst Carey Lea, dafs die mechanisch Energie allein und nicht eine Umwandlung in Wärme der bei der Druckzersetzu wirksame Faktor ist. (Handelt es sich hier nicht vielleicht um eine elektrisch Wirkung? D. Ref.) Eine andere sehr einfache und zugleich sehr wirkungsvo Methode, gleitenden Druck auszuüben, besteht darin, dafs man reines starkes Papie mit einer Lsg. der zu prüfenden Substanz tränkt oder mit einer mit W. angemachte Paste derselben bestreicht, das Papier trocknet, auf einer Glasplatte ausbreitet un nun, mit einem rund geschmolzenen Glasstabe möglichst stark aufdrückend, aber ohn das Papier zu zerreifsen, irgend welche Linien zeichnet. Die Zers. folgt bei gewiss Substanzen jedem Striche des Glasstabes, wie durch geeignete Reagenzien festgestel wurde; so bei Ferricyankalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Ammoniumplatinchlorid Silbercarbonat, -phosphat, -arsenat, -tartrat u. -oxalat, Quecksilberoxyd, Quecksilber oxydsulfat und Eisenammoniakalaun. Nitroprussidsalze blieben unverändert, merkwürdigerweise auch Chlorsilber. (Z. anorg. Ch. **6**. 2—10. 21/2. [23/11. 93.] Philadelphia.) Meyer.

Rayleigh, *Über die Dichten von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff*. Der Sauerstoff wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1. aus Chloraten, 2. aus Kaliumpermanganat und 3. durch Elektrolyse. Der Stickstoff wurde durch Überleiten von kohlensäurefreier, trockner Luft über erhitztes Kupfer und Kupferoxyd erhalten.

	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Regnault (korr.)	1,105 62	0,971 38	0,069 49
v. Jolly (korr.)	1,105 02	0,972 45	—
Leduc	1,105 0	0,972 0	0,069 47
Rayleigh	1,105 35	0,972 09	0,069 60
Mittel	1,105 25	0,972 18	0,069 52

Die Dichte des Wasserstoffs wurde aus der des Sauerstoffs (15,882) berechnet. Proc. Royal Soc. London 1893. 134.) Meyer.

Anorganische Chemie.

A. A. Read, *Das Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen.* Teil II. Durch Erhitzung auf 1750° werden verwandelt Sb_2O_5 in Sb_2O_3, V_2O_5 in V_2O_3, Fe_2O_3 in Fe_3O_4, Kobalt- und Nickeloxyd in die Metalle. Molybdänoxyd, Uran-trioxyd und Zinndioxyd erleiden einen geringen Sauerstoffverlust, CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, Al_2O_3, In_2O_3, Di_2O_3, CeO_2, ZrO_2, TiO_2, PbO, Bi_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5 u. WO_3 bleiben unverändert. (London Chem. Soc. [15/2.*]; Chem. News **69**. 118. 9/3.)

BODLÄNDER.

G. H. Bailey, *Die Beständigkeit der Oxyde in Beziehung zum periodischen Gesetz.* Nimmt man die Zersetzungstemperatur zum Maßstabe der Beständigkeit, so zeigt sich, daß in den geraden Reihen des periodischen Systems die Oxyde um so beständiger sind, je höher das Atomgewicht ist, und daß in den ungeraden Reihen die Beständigkeit bei zunehmendem Atomgewicht abnimmt. In den geraden Reihen nimmt die Fähigkeit, eine größere Anzahl von Sauerstoffatomen aufzunehmen, mit dem Atomgewicht zu. In den ungeraden Reihen ist die Tendenz, Superoxyde zu bilden, sehr gering, u. sie nimmt bei steigendem Atomgewicht ab. Da die Elemente der geraden Reihen paramagnetisch, die der ungeraden Reihen diamagnetisch sind, so scheint die Anziehung zum Sauerstoff von dem magnetischen Verhalten der Elemente abhängig zu sein. (London Chem. Soc. [15/2.*]; Chem. News **69**. 118. 9/3.) BODL.

F. Mylius und **O. Fromm**, *Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen.* Während die Schwermetalle aus ihren konz. Lsgg. durch den Strom gewöhnlich krystallisiert oder im dichten Zustande niedergeschlagen werden, erhält man sie aus verd. Lsgg. in der Form lockerer, tief schwarzer Massen. Ähnliche Ndd. werden gebildet, wenn Zink oder andere positive Metalle auf die verd. Lsgg. der Schwermetalle einwirken. Die Versuche haben nun ergeben, daß in dem letzteren Falle nicht nur das negative Metall gefällt wird, sondern auch „Legierungen" beider Metalle, nicht selten von einfacher Zus., gebildet werden. Ein Zinkstab, in eine sehr verd. Silberlösung getaucht, umkleidet sich mit einem flockigen, schwarzen Nd. einer innigen Mischung von Silber mit Zink, in welcher man die beiderseitigen Bestandteile auch mit bewaffnetem Auge nicht gesondert wahrnehmen kann. Die Zus. des Silberzinkes ist nicht konstant; beim Drücken mit einem Achatstempel zeigt es Metallglanz, mit konz. Silberlsg. geht es in krystallisiertes Silber über:

$$Ag_nZn + 2AgNO_3 = Ag_{(n+2)} + Zn(NO_3)_2;$$

stärkere Säuren bilden unter Wasserstoffentwickelung ebenfalls krystallisiertes Silber:

$$Ag_nZn + H_2SO_4 = Ag_n + H_2 + ZnSO_4.$$

Eine verd. Kupfersulfatlsg. verhält sich dem Zink gegenüber wie eine Silberlsg. Der entstehende schwarze Nd. nimmt unter dem Druck des Polierstempels gelben Metallglanz an, verhält sich überhaupt in jeder Weise wie Messing. Die Umsetzung mit konz. Kupferlsg. verläuft auch hier, wie beim Silber:

$$Cu_nZn + CuSO_4 = Cu_{(n+1)} + ZnSO_4.$$

Aus Goldchloridlösungen erhält man mit Zink schwarze, lockere Flocken von Goldzink, welche etwas Zinkoxyd einschließen. Weitere Zinklegierungen geben auf nassem Wege die *Platinmetalle*, eine bekannte Thatsache, welche bei der Technologie der Platinerze berücksichtigt wird. Anders verhalten sich die Lsgg. von *Blei*, *Zinn* u. *Kadmium*, aus denen sich durch Einw. von Zink die Metalle in fast reinem Zustande abscheiden.

Wird bei diesen Verss. das Zink durch Kadmium ersetzt, so werden analoge Erscheinungen beobachtet. *Silberkadmium* ist ein lockerer, schwarzer Nd. von nicht einheitlicher Zus., welcher sich auch übrigens gerade so, wie Silberzink verhält. Der grauschwarze krystallinische Nd. von *Kupferkadmium* zeigt eine annähernd konstante Zus., welche auf die Formel Cu_2Cd hinweist. *Goldkadmium* wird aus einer Goldlsg. durch einen Kadmiumstab in bleigrauen Kryställchen gefällt, welche die konstante Zus. $AuCd_2$ haben. Die Verb. ist an der Luft beständig, gegen verd. Säure ist sie ziemlich widerstandsfähig; konz. HCl und HNO_3 lösen das Kadmium heraus. Auch die Platinmetalle werden durch Kadmium mit starkem Gehalt an diesem Metalle gefällt, während Blei wiederum im reinen Zustande auszufallen scheint.

Eine Zinnplatte fällt aus verd. Kupferlsg. metallglänzendes *Trikupferzinn* Cu_3Sn, welches gegen Säuren ziemlich beständig ist; *Silberzinn* ist auf nassem Wege schwierig herstellbar; Gold- und Platinlsgg. geben mit Zinn Ndd., deren Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist. — Durch Fällung mit Blei wurden aus den entsprechenden Lsgg. *Kupfer-*, *Silber-*, *Gold-*, *Platin-* und *Iridiumblei* erhalten. Kupfer schlägt aus verd. Silberlsgg. eine leicht zersetzliche Legierung nieder, aus Gold- und Platinlsgg. werden kupferhaltige, lockere, schwarze Fällungen erhalten. Quecksilber ist natürlich zur Legierung besonders befähigt, Eisen wirkt auf Kupfer-, Silber- und Goldlsgg. ohne Bildung von Legierungen, fällt dagegen aus Platinlsgg. *Platineisen*.

Diese Beobachtungen, welche übrigens zum Teil nicht neu sind, lassen sich auf Grund elektrolytischer Vorstellungen ziemlich ungezwungen und einleuchtend erklären, ohne daſs auf diesen theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit hier eingegangen werden kann. Die auf nassem Wege erhaltenen Legierungen, deren Zus. dem Lösungsvermögen des negativen für das positive Metall unter den jeweiligen Versuchsbedingungen entspricht, unterscheiden sich offenbar in ihrem Wesen nicht sonderlich von anderen chemischen Verbb. Ihre Bildung läſst sich durch bestimmte Gleichungen ausdrücken, u. ihre Umwandlungen entsprechen durchaus den doppelten Umsetzungen wohl definierter chemischer Verbb.: Durch Schütteln von gefälltem Goldzink mit Kadmiumlsg. entsteht Goldkadmium; das aus Zinkstaub und Kupfersulfatlsg. erhaltene Kupferzink Cu_2Zn setzt sich mit Zinnchlorürlsg. in Trikupferzinn um:

$$4Zn + 3CuSO_4 = Cu_2Zn + 3ZnSO_4,$$
$$Cu_2Zn + SnCl_2 = Cu_3Sn + ZnCl_2.$$

Der zweite Teil der vorliegenden Abhandlung beschäftigt sich mit den elektrolytischen Ndd. der Metalle aus verd. Lsgg. Die hier gemachten Beobachtungen, welche, soweit sie sich auf die schwarze Modifikation des Silbers und ihre Umwandlung in krystallinisches, weiſses Silber beziehen, nicht neu sind, sollen im Resumé hier wiedergegeben werden: Die Schwermetalle können aus verd. Lsgg. ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht in schwarzem, porösem, anscheinend amorphem Zustande gefällt werden. Die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff okkludiert enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum gröſsten Teil entweicht. Bei den genannten Metallniederschlägen ist ein freiwilliger Übergang in die krystallische Form wahrnehmbar, oft von Wasserstoffabgabe begleitet. Der Übergang von der schwarzen in die krystallische Modifikation wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legierungen vergleichbar. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem WURTZ'schen Kupferwasserstoff. Eine elektrolytische Bildungsweise von Kupferwasserstoff existiert ebensowenig, wie eine solche mit Hilfe von Zink. Die in DANIELL'schen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Ndd. bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Nd. auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 630—51. 19/3. [19/2.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

MEYER.

Henry Moissan, *Darstellung eines krystallisierten Calciumcarbids im elektrischen Ofen.* Man stellt sich ein inniges Gemisch von 120 g Marmorkalk und 70 g Zuckerkohle dar und erhitzt dieses Gemisch 15—20 Minuten lang im elektrischen Ofen mit einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt. Unter diesen Umständen erhält man das Carbid, C_2Ca. Dasselbe bildet eine schwarze, homogene, vollkommen geschmolzene M. von krystallinischem Bruch. Die einzelnen Krystalle, die sich isolieren lassen, sind undurchsichtig, braunrot und glänzend, D_{18}. 2,22, unl. in allen Mitteln. Trockenes Chlor ist in der Kälte ohne Einwirkung. Bei 245° wird jedoch das Carbid glühend, es bildet sich $CaCl_2$, und es bleibt Kohle. Das Gewicht derselben ist aber geringer, als das des Kohlenstoffs im Carbid. Brom reagiert auf das Carbid bei 350°, auch Joddämpfe zers. das Carbid unter Erglühen bei 305°. Mit W. entwickelt das Carbid reines Acetylen. Dieselbe Rk. erfolgt natürlich auch mit allen W.-haltigen Reagenzien. Mit wasserfreiem A. auf 180° erhitzt, entwickelt das Calciumcarbid Acetylen und bildet Calciumalkoholat:

$$2(C_2H_5OH) + C_2Ca = C_2H_2 + (C_2H_5O)_2Ca.$$

Die heftige Wirkung des Acetylens auf Chlor kann man durch folgenden Vers. zeigen. Man wirft in k., mit Cl gesättigtes W. einige Stückchen Calciumcarbid. Es entwickeln sich sofort Blasen von Acetylen, die in Berührung mit dem Chlor Feuer fangen. (C. r. **118**. 501—6. [5/3.*].) SACHSSE.

Theodore William Richards, *Eine Revision des Atomgewichtes von Barium. II. Teil. Die Analyse von Bariumchlorid.* (Vgl. **93**. II. 13.) Durch die Unters. wurde das Atomgewicht 137,43 für Barium bestätigt, welches die Analyse des Bariumbromids ergeben hatte. Dieser Wert bezieht sich auf O = 16,000, Br = 79,955, Cl = 35,456, H = 1,0075, Ag = 107,930, S = 32,065. — Die Unters. des Chlorbariums ergab für das wasserhaltige Salz D^4. 3,097 und für das wasserfreie 3,856. Beim Erhitzen des wasserhaltigen Salzes geht etwas Chlor weg, und es mufs deshalb das Bariumcarbonat und Bariumhydroxyd, welches in der Lsg. des geglühten Salzes enthalten ist, bestimmt werden, um eine Korrektur zu schaffen. Die letztere ist aber sehr klein, weil 1 g des Salzes nur etwa 0,04 mg Cl verliert. Bei Erhitzung von Chlorbarium von Dunkelrotglut auf 900° verliert dasselbe kein W. mehr; u. deshalb eignet sich das Salz sehr gut für die Atomgewichtsbestimmung des Bariums. Zur Reinigung wurde das Salz durch Einleiten von HCl in die wss. Lsg., sowie durch Zusatz von A. zu derselben häufig umkrystallisiert, nachdem die Schwermetalle durch H_2S in neutraler und alkal. Lsg. entfernt waren. Die Reinheit des angewandten Präparates wurde spektroskopisch ermittelt. Die nach drei abweichenden Methoden gereinigten Salze ergaben fast genau das gleiche Verhältnis von $BaCl_2 : AgCl$. — Silber wurde durch Elektrolyse der Lsgg. und darauf folgendes Schmelzen auf reiner Kohle gereinigt, wobei Sorge getragen wurde, dafs kein Schwefel aus der Flamme und auch kein Sauerstoff in das Silber gelangen konnte. Übrigens enthält auch das über gewöhnlichem Leuchtgas geschmolzene Silber nur so wenig Schwefel, dafs das Metall für gewöhnliche analytische Zwecke ohne weiteres verwandt werden kann.

Das Verhältnis des Bariumchlorids zum Bariumsulfat hann nicht zur Grundlage der Atomgewichtsbestimmung des Bariums gemacht werden, weil Chlorbarium sehr hartnäckig vom Bariumsulfat zurückgehalten wird, und weil der Überschufs von H_2SO_4, sowie W. auch bei langem Glühen beim Bariumsulfat bleibt. Die Atomgewichtsbestimmung des Bariums nach dieser Methode ergab, dafs 100 Teilen $BaCl_2$ 112,073 Teile $BaSO_4$ entsprachen, dafs also das Atomgewicht des Bariums 137,43 beträgt. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem auf anderem Wege gefundenen beruht indessen nur auf Zufall, da die Zahl bis auf 0,2 ungenau ist. — Von grofser Wichtigkeit war für die Feststellung des Verhältnisses von $AgCl : BaCl_2$ die genaue Bestimmung des in Lsg. gehenden AgCl. Diese Bestimmung erfolgte durch Ein-

dampfen des Filtrates auf dem Dampfbade unter Schutz vor Einw. von Staub und Licht. Kontrollversuche ergaben, daſs hierbei das gesamte, in viel W. gelöste AgCl wiedergewonnen werden kann. Die Ggw. eines groſsen Überschusses von Silbernitrat in der Lsg. verursacht die Mitfällung einer geringen Menge überschüssigen Silbers, namentlich wenn die eingedampfte Lsg. neutral war. Enthält sie sehr viel HNO_3 und wenig $AgNO_3$, so ist die Menge des wiedergewonnenen Chlorsilbers ein wenig zu klein. Unter konstanten Bedingungen sind die Fehler konstant, und es kann für dieselbe eine Korrektion angebracht werden. Die Ggw. von Bariumnitrat beeinfluſst die Bestimmung des gelösten Chlorsilbers nicht. In einem Liter reinen W. lösen sich 1,5 mg AgCl; bei Ggw. von 0,4% HNO_3 lösen sich 2,3 mg im Liter; bei Ggw. eines Überschusses von Silbernitrat ist Chlorsilber in W. absolut unl. (Wird fortgesetzt.) (Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sciences; Chem. News **69**. 64—66. 79—80. 91—92. 101—3.) BODLÄNDER.

Henry Moissan, *Spezifisches Gewicht der geschmolzenen Magnesia.* DITTE hat (1871) gezeigt, daſs die Magnesia mit steigender Temperatur sich polymerisiert, und daſs namentlich ihr spez. Gew. rasch anwächst. Vf. hat diese Angaben geprüft und hat folgende Zahlen gefunden, neben welche die von DITTE früher beobachteten Werte gestellt sind:

	DITTE		MOISSAN
Bei 350°	3,1932	Windofen	3,577
Dunkelrotglut	3,2482	Platten des Ofens	3,589
Weiſsglut	3,5699	Geschmolzene Masse	3,654

Die erste Probe (Windofen) war 10 Stunden im Windofen erhitzt worden. Die zweite Probe (Platten des Ofens) bestand aus Magnesia, die zur Ausfütterung des elektrischen Ofens des Vfs. gedient hatte (vergl. S. 132). Die dritte Probe (geschm. Masse) stammte aus einer Menge von 50 g Magnesia, die im Tiegel des elektrischen Ofens zu einem Block zusammengeschmolzen worden war. (C. r. **118**. 506—7. [5/3.*].) SACHSSE.

C. Böttinger, *Zur Reinigung des Thoroxyds.* Bei seinen Arbeiten über das AUER'sche Gasglühlicht hat der inzwischen verstorbene Dr. HEINRICH ORTH reine Thorerde durch Fällung der Lsg. des rohen Oxalates in warmem Ammoniumoxalat mittels rauchender Salzsäure dargestellt. Beim Veraschen des Nd. wird ein absolut reines und weiſses Oxyd erhalten, welches bei seiner Anwendung für Glühlicht eine vollkommen rein weiſse Flammenfarbe liefert. Die Lagg., mit welchen das Gewebe getränkt wird, werden in der Weise dargestellt, daſs man Thoriumoxalat und Magnesiumsulfat im molekularen Verhältnis mischt und verascht. Der Rückstand wird mit konz. H_2SO_4 übergossen und nach dem Verdampfen der letzteren mit W. behandelt, wobei sich Magnesiumsulfat und ein Teil des Thoriumsulfates löst. Der ungelöste Rest bildet mit der Lsg. eine milchige Suspension, in welcher sich Ceriumsulfat auflöst. Man kann auch zu der Lsg. des Thoriums und Magnesiums in konz. H_2SO_4 Zirkonsulfat und etwas weniger starke Schwefelsäure setzen und letztere abrauchen. Man erhält einen in W. l. Rückstand. Die wss. Fl. löst Cersulfat auf. (Z. anorg. Ch. **6**. 1. 21/2. [15/12. 93.] Darmstadt. Chem.-Techn. Unters.-Lab.) MEYER.

L. M. Dennis und **F. L. Kortright**, *Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium.* Vff. machten gelegentlich die Beobachtung, daſs auf Zusatz einer Lsg. von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium KN_3 zur neutralen Nitratlsg. der seltenen Erden aus Sipylit ein weiſser, flockiger Nd. entstand, während die bei weitem gröſsere Menge der Basen in Lösung blieb. Derselbe Niederschlag wurde aus dem Gemisch der vollständig gereinigten aus Monazitsand gewonnenen Oxyde erhalten. Er erwies sich als eine Thorerdeverbindung u. konnte aus Thorit in gröſseren Mengen isoliert werden. Das

Äquivalent der aus Monazit gefällten Erde wurde durch Glühen des bei 100° getrockneten Oxalates zu Th = 232,1; 232,7; 232,4 bestimmt. (OSTWALD 232,4.) Der mit stickstoffwasserstoffs. K. erhaltene Nd. besitzt nicht die explosiven Eigenschaften der von CURTIUS entdeckten Salze dieser Säure, scheint überhaupt keine Stickstoffwasserstoffsäure zu enthalten, sondern ist der Analyse nach wahrscheinlich nichts anderes als reines Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$, so daſs KN_3 hier ebenso wirken würde, wie NH_3. Zum Schluſs werden einige Angaben über die Darst. der Stickstoffwasserstoffsäure nach der Methode von W. WISLICENUS (Natriumamid und Stickoxydul) gemacht. Vgl. Amer. Chem. J. **16**. 79. 83. (Z. anorg. Ch. **6**. 35—39. 21/3. [16/12. 93.] Cornell Univ. Ithaka. N. Y.) MEYER.

Gerhard Krüss, *Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums. (Zweite Mitteilung.)* (Forts. zu **93**. II. 747.) Die früheren Versa. haben gezeigt, daſs die Existenz der von BERZELIUS u. CHYDENIUS angenommenen Verbb. ThS_2 u. $Th_2O_4S_3$ nicht erwiesen ist, auch ergab sich, daſs das sog. „schwarze Thoriumsulfid" von CHYDENIUS seine dunkle Farbe nur einem Kohlenstoffgehalt der Präparate verdankte. Das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoffdämpfen auf Thorerde bei Glühhitze und unter Luftabschluſs war grauschwarz bis schwarz und löste sich langsam beim Erwärmen mit konz. HNO_3, etwas leichter beim Behandeln mit Königswasser. Die Analysen weisen darauf hin, daſs nicht ein Gemenge von ThO_2 und einem Schwefelthorium ThS_2 vorliegt, sondern wahrscheinlich ein durch abgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbtes *Thoriumoxysulfid*, ThOS, dem vielleicht geringe Mengen *Thoriumsulfid*, ThS, beigemengt sind. Die Einw. von Schwefelwasserstoff auf Ammonium- u. Kaliumthoriumchlorid — es wurden diese Doppelsalze gewählt, weil sie beständiger sind und leichter rein erhalten werden können, als Thoriumchlorid — ergab ein braunes Schwefelthorium, welches sich in konz. Säuren schwer löste und, soweit sich das bei der nicht ganz einheitlichen Natur des Produktes konstatieren lieſs, im wesentlichen aus dem Oxysulfid, ThOS, bestand. Dieses Resultat war, da bei der Darst. jede Spur von Sauerstoff und W. auf das sorgfältigste ausgeschlossen wurde, nur dadurch zu erklären, daſs sich beim Eindampfen von Thoriumchlorid mit Chlorkalium bei Ggw. überschüssiger HCl nicht Kaliumthoriumchlorid, sondern Kaliumthoriumoxychlorid bildet, was thatsächlich der Fall ist. Ein Thoriumoxydul konnte durch Reduktion von ThOS mit Wasserstoff nicht erhalten werden; durch Oxydation im Sauerstoffstrom bildet sich die der Formel ThOS annähernd entsprechende Menge Thorerde. Hellbraune Thoriumsulfide von der Zus. ThOS wurden auch aus Thoriumoxychlorid, $ThOCl_2$, u. Schwefelwasserstoff erhalten. (Z. anorg. Ch. **6**. 49—56. 21/2. [1/2.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

F. Osmond, *Nickeleisenlegierungen.* Vf. hat an einer Anzahl derartiger Legierungen, deren Zusammensetzung genau angegeben wird, die Änderung der magnetischen u. mechanischen Eigenschaften während der Abkühlung bestimmt. (C. r. **118**. 532 bis 534. [5/3.*].) SACHSSE.

F. Herrmann, *Über das Chloraurat des Silbers.* Das Chloraurat des Silbers, $AuCl_4Ag$, wird leicht auf folgende Weise erhalten: 4 Gewichtsteile metallisches Gold werden in Königswasser gelöst. Die erhaltene Lsg. wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daſs sie beim Erkalten zu einer festen Masse von wasserhaltiger Goldchloridchlorwasserstoffsäure gesteht. Alsdann fügt man eine Lsg. von 1 Gewichtsteil Silber in verd. Salpetersäure hinzu, worauf die Mischung mit 10 Teilen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt wird. Man verdampft fast alle Säure und konzentriert mehrmals mit rauchender Salpetersäure auf ein ganz geringes Volum, bis die ganze Masse des Chlorsilbers in ein homogenes, schweres, krystallinisches Pulver umgewandelt ist. Dasselbe wird über Asbest abgesaugt, mit konz. HNO_3 gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, schlieſslich im Luftbade bei 60—80°

getrocknet. $AuCl_4Ag$ bildet feine orangerote Nadeln von Diamantglanz, welche in feuchter Luft bei direktem Sonnenlicht oberflächlich mit dunkler Broncefarbe anlaufen. Das Salz kann, ohne Gewichtsverlust zu erleiden, längere Zeit auf 100° erhitzt werden; bei etwa 230° verflüssigt es sich zu einer dunkelbraunen Schmelze, welche nicht wieder krystallinisch erstarrt. W. zers. langsam zu $AuCl_3$ und $AgCl$, Chlorwasserstoffsäure zers. in der Kälte sofort, Ammoniak löst Chlorsilber. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 596—97. 19/3. [28/2.] Aschaffenburg. Chem. Lab. d. kgl. Forstlehranst.) MEYER.

H. G. Söderbaum, *Zur Konstitution der Platosooxalylverbindungen.* In seiner Abhandlung: „Über die Konstitution der anorganischen Verbindungen", hat WERNER (Z. anorg. Ch. **3**. 317) die von SÖDERBAUM untersuchten beiden isomeren Reihen der Platosooxalylverbb. im Sinne der Raumformeln:

$$K{-}CO_2{-}CO_2{>}Pt{<}\begin{matrix}H_2O\\OH_2\end{matrix}\quad\text{und}\quad\begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix}{>}Pt{<}\begin{matrix}CO_2{-}CO_2{-}K\\CO_2{-}CO_2{-}K\end{matrix}$$

aufgefafst. Da dieselben sich nur durch die räumliche Stellung der beiden Wassermoleküle unterscheiden, sollten die durch Entwässerung der beiden Isomeren entstehenden wasserfreien Verbb. identisch sein. WERNER giebt nun an, dafs die zwei Moleküle W. der Kalium- und Ammoniumsalze ohne tiefere Zers. nicht entfernt werden können, wogegen Vf. durch erneute Verss. nachweist, dafs diese Behauptung für die Kalisalze nicht zutrifft. Dieselben geben bei 100° ihren Wassergehalt vollständig ab, ohne die geringste Zers. zu erleiden, und die entstehenden wasserfreien Verbb. sind nicht identisch, so dafs obige Formeln den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen. — Die ausgesprochene Neigung der dunkeln Modifikation der Platosooxalsäure, saure Salze zu bilden, z. B. $HK_3Pt_2(C_2O_4)_6 + 6aq.$, welche der Analyse nach das dreifache Molekulargewicht haben, führt darauf hin, auch die neutralen Salze der dunkeln Reihe als polymere Verbb. aufzufassen. Unter dieser Voraussetzung wäre die Umwandlung der dunkeln S. in die helle Modifikation durch Verdünnen der Lsg. einfach als eine Dissociationserscheinung zu erklären, wenngleich verschiedene Gründe gegen eine derartige Auffassung sprechen. (Z. anorg. Ch. **6**. 45—48. 21/2. [1/2.] Gothenburg.) MEYER.

Edmund Divers, *Die Fabrikation von Kalomel in Japan.* Über den Prozefs der Darst. des Kalomels *(Keifun)* in Japan ist bereits nach G. LUNGE (S. 401) berichtet worden. Das Produkt ist viermal so voluminös, als das nach dem europäischen Prozefs bereitete Kalomel u. frei von met. Quecksilber, Sublimat und anderen Verunreinigungen. Die für die Fabrikation angewandte Erde, mitsuchi, ist keine gut zusammenhängende Masse, sondern ein Aggregat von Sandkörnern verschiedener Gröfse, die durch glimmerhaltigen Thon zusammengehalten werden. Die Erde enthält 38,4% Quarz, 24,2% gebundene Kieselsäure, 26,3% Thonerde, 10,5% Eisenoxyd, 0,3% Magnesia u. keinen Kalk. Das Fehlen des letzteren und mehr noch wahrscheinlich die Porosität der Masse bewirkt, dafs nur diese Erde für die Fabrikation geeignet ist. Die Erhitzung der mit chlormagnesiumhaltiger Mutterlauge getrennten Thonkügelchen mit dem Quecksilber erfolgt in gufseisernen, mit der Erde ausgekleideten Töpfen, von denen je 60 gleichzeitig auf einem Herde erhitzt werden. Als Brennmaterial dient Holz, durch welches die Erhitzung so reguliert wird, dafs der Boden der Töpfe rotglühend wird, während der Deckel kalt bleibt. Auf diesem setzt sich das Kalomel ab. Die mit Chlormagnesium erhitzte Erde reagiert alkal., u. das beweist, dafs aus dem Chlormagnesium Salzsäure entweicht. Der Sauerstoff der Luft, welcher wegen der Porosität der Erde, mit der die Töpfe ausgekleidet sind, zwischen Topf u. Deckel Zutritt findet, wirkt gleichzeitig mit der HCl auf das Quecksilber ein und bildet Kalomel. Dieses entsteht erst in den oberen Teilen des Topfes und setzt sich gleich

nach der Entstehung auf dem Deckel ab. Das Kalomel ist nicht ein Sublimationsprodukt, weil es sonst Sublimat enthalten müfste. Wahrscheinlich ist die chinesische Fabrikationsmethode von der japanischen nicht sehr verschieden. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 108—11. Liverpool Section [7/2.*].) BODLÄNDER.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VIII. Mitteilung. Die Wolframvanadate. Teil II. Verhalten der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate. (Experimentell bearbeitet von* **Ernst Löwy**.*)* Wie früher gezeigt wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1505) entzieht die Vanadinsäure bei der Einw. auf Alkaliwolframate den letzteren Basis, und das gebildete Vanadat tritt mit dem ursprünglich vorhandenen oder neu gebildeten Wolframat zu Doppelsalzen zusammen. So entstehen z. B. die *Parawolframtrivanadate*, $6R_2O.12WO_3.3V_2O_5$, und die *Metawolframtrivanadate*, $4R_2O.12WO_3.3V_2O_5$. Verhalten und Bildungsweise der Parasalze liefs vermuten, dafs die durch die Analyse gegebene Formel $2R_2O.4WO_3.V_2O_5$ zu verdreifachen sei, eine Vermutung, welche durch die direkte Synthese aus Parawolframat und Trivanadat bestätigt wurde, während es nicht gelang, das der einfachen Formel entsprechende Salz aus seinen Komponenten, Metawolframat und normalem Vanadat, zu erhalten. Hierbei entsteht vorwiegend eine intensiv feuerrot gefärbte Verb. der Zus. $5R_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 38aq.$, welche als Doppelsalz $3(R_2O.2WO_3) + 2R_2O.3V_2O_5$, d. h. als *Diwolframsesquivanadat* aufzufassen ist. Dieser Körper bildet sich stets, wenn saures Wolframat u. normales Vanadat auf einander einwirken. Am bequemsten erhält man ihn aus *Natriumparawolframat* und *normalem Natriumvanadat*, wenn man die Lsg. der beiden Salze in den zur Bildung von Diwolframat geeigneten Verhältnissen in der Siedehitze zusammenbringt. Aufser dem bekannten 1. *Natriumdiwolframsesquivanadat*, $5Na_2O.6WO_3.3V_2O_5.38H_2O$, bilden sich dabei 2. weifse Krystallblättchen, $7Na_2O.12WO_3.V_2O_5.29H_2O$, welche beim Umkrystallisieren in $8Na_2O.14WO_3.V_2O_5.66$ oder $60H_2O$ übergehen, also Vanadinsäure abgeben, die sich jedoch durch weiteres Umkrystallisieren nicht ganz entfernen läfst, was gegen die Auffassung dieses Körpers als Gemenge spricht. 3. Die Mutterlauge enthielt normales Natriumvanadat und -wolframat.

Die Umsetzung des Natriumdiwolframsesquivanadats mit Chlorbarium ergab einen gelben, amorphen Nd. — wahrscheinlich ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat — und schön gelblich-rote rhombische Krystalle des bereits von ROSENHEIM (LIEBIG's Ann. **251**. 218) erhaltenen *parawolframtrivanadinsauren Baryts*, $(5BaO.12WO_3) + (BaO.3V_2O_5).34H_2O$. Ganz analog führte die Umsetzung mit Silbernitrat zu einem nicht homogenen voluminösen gelben Nd. und zu intensiv rot gefärbten, prachtvoll glänzenden, kl. Krystallen, dem *parawolframtrivanadinsaurem Silber*, $2Ag_2O.4WO_3.V_2O_5.2H_2O$. Chlorbarium und Silbernitrat üben also hier dieselbe Wirkung aus, wie Säuren: sie führen das Diwolframsesquivanadat in Parawolframtrivanadat über. Ähnliches ist bereits früher bei der Umsetzung von reinen Alkalivanadaten mit Metallsalzen beobachtet worden. Ein dem diwolframsesquivanadinsauren Natron entsprechendes Ag- oder Ba-Salz scheint nicht existenzfähig zu sein. Wie abhängig überhaupt die entstehende Sättigungsstufe von der Natur der Basis ist, zeigten auch die Umsetzungen des Natronsalzes mit Chlorcalcium und Chlorkalium. Mit $CaCl_2$ scheidet sich ein seidenglänzender, blätteriger, gelb gefärbter Körper, $2CaO.2WO_3.V_2O_5.12H_2O$, ab, welcher als $2(2CaO.3WO_3) + 2CaO.3V_2O_5$ aufgefafst wird; die Einw. von KCl ergiebt dagegen zwei isomorphe Mischungen des Ausgangsproduktes mit der entsprechenden Kaliverb., nämlich 1. ein prachtvoll krystallisierendes Salz von der Farbe des Kaliumdichromats, $5(5Na_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 24H_2O) + 5K_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 24H_2O$, und 2. feine, etwas heller gefärbte Nadeln, $(5Na_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 24H_2O) + 4(5K_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 24H_2O)$.

Die Einw. von Kaliumparawolframat auf Kaliumvanadat verläuft höchstwahrscheinlich ganz analog, wie bei den Natronsalzen; nur scheint das primär entstehende Diwolframat des Kaliums in Lsg. wenig beständig zu sein und sich in Parawolframat zurückzuverwandeln, ebenso wie auch das entstehende Trivanadat weiterer Zers. unterliegt, so daſs wohl charakterisierte Prodd. nicht erhalten werden konnten. Die Umsetzung der nicht durch Eindampfen veränderten Lsg. mit Chlornatrium zeigte aber, daſs thatsächlich Kaliumdiwolframsesquivanadat darin enthalten ist

Bei der Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf normales Ammoniumvanadat in wss. Lsg. entweicht Ammoniak, und es bildet sich *parawolframtrivanadinsaures Ammonium*, ein Resultat, das bei der Natur der beiden Komponenten vorauszusehen war.

Das Verhalten des diwolframsesquivanadinsauren Natrons gegen andere Salze ist ein weiterer Beweis dafür, daſs man es in dieser und anderen Verbb. nicht mit Salzen komplexer Säuren, hier der Säure $5H_2O.6WO_3.3V_2O_5$, zu thun hat. Wäre dies der Fall, so könnte in den Umsetzungsprodukten wohl die Basismenge variieren, da eine sechsbasische Säure die verschiedenartigsten Salze bilden könnte. Das Verhältnis von WO_3 zu V_2O_5 müſste aber stets wie 2 : 1 sein. (Z. anorg. Ch. **6**. 11 bis 26. 21/2. [12/12. 93.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) MEYER.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. IX. Mitteilung. Über Ammoniumverbindungen der sogenannten Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren. (Experimentell bearbeitet von* **Jos. Meschoirer.**) Ebenso, wie durch Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 krystallisierte Verbb. entstanden, welche als Kondensationsprodukte von saurem Alkalimolybdat mit Arsensäure betrachtet wurden (Z. anorg. Ch. **2**. 314) (I.), bildeten sich auch durch Einw. von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $NH_4.H_2AsO_4$ weiſse, glänzende, prismatische Krystalle des Körpers $(NH_4)_2O.As_2O_5.2MoO_3 + 6H_2O$ (II.).

I. $OAs\begin{cases}OMoO_2.OR\\OH\\OH\end{cases}$ II. $OAs\begin{cases}OMoO_2.ONH_4\\OH\\OH\end{cases} + 2H_2O.$

Hierbei scheiden sich zunächst, wie bei der Einw. von MoO_3 auf Kaliumarsenat, durch Kondensation von saurem Molybdat mit Arsensäure entstandene weiſse, nicht einheitliche Zwischenprodukte ab, bis genügend freie Arsensäure zur Bildung von *Arsenmonomolybdat* vorhanden ist. Ohne Nebenprodd. wird letzteres daher erhalten, wenn überschüssige Arsensäure zugegen ist. Die Umkehrung des Vers., d. h. die Einw. von Arsensäure auf Ammoniumdimolybdat im Verhältnis $(NH_4)_2O.2MoO_3 : As_2O_5$ ergiebt dann wieder neben dem in diesem Falle mit 4 Mol. H_2O krystallisierenden Arsenmonomolybdat die weiſsen Nebenprodukte, in denen wahrscheinlich die mit Arsensäure verunreinigte Verb. $2(NH_4)_2O.As_2O_5.4MoO_3$ vorliegt. Letztere konnte jedoch aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HAsO_4$ nicht in reinem Zustande erhalten werden, dagegen bildet sich aus 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_3AsO_4$, wie bei der entsprechenden Kaliverb., ein mikrokrystallinisches Pulver der Zus. $OAs(OMoO_2.ONH_4)_3 + 4H_2O$. — Die Angaben von GIBBS über die bei der Einw. von Ammoniummolybdat auf Ammoniumarsenat entstehenden Verbindungen konnten nur teilweise bestätigt werden. Beim Zusammenbringen der wss. Lsg. beider Salze entstand neben einem breiartigen Nd. die oben erwähnte Verb. $OAs(OMoO_2.ONH_4)_3$; bei Anwendung der doppelten Menge Molybdat bildete sich die von GIBBS beschriebene Verb. mit 5 Mol. aq. und ferner ein Salz der Zus. $2(NH_4)_2O.As_2O_5.6MoO_3$. Die von GIBBS beschriebene Verb. $5(NH_4)_2O.As_2O_5.16MoO_3$ konnte weder auf diese Weise, noch durch Einw. von Arsensäure auf Ammoniummolybdat erhalten werden. Die durch Wechselwirkung zwischen Arsenat u.

Molybdat entstehenden Salze lassen sich in verschiedener Weise interpretieren; ihre Bildung verläuft zweifellos ebenfalls in der Weise, daſs — je nach den Versuchsbedingungen — das eine Salz dem anderen Basis entzieht.

Die Einw. von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $NH_4H_2PO_4$ lieferte Krystallkrusten, deren Zus. den Verbb. $2(NH_4)_2O.P_2O_5.4MoO_3$ und $(NH_4)_2O.P_2O_5.2MoO_3$ (vgl. Z. anorg. Ch. **4**. 286. 289) entsprach; dieselben konnten aber wegen ihrer ungemein groſsen Löslichkeit nicht rein dargestellt werden. Dagegen ergab die Anwendung von 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$ neben der bekannten Verb. $5(NH_4)_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ + 14aq. den Körper:

$$2(NH_4)_2O.P_2O_5.4MoO_3.5H_2O = OP{<}^{(OMoO_3.ONH_4)_2}_{OH},$$

was den bei den Kaliverbb. gemachten Erfahrungen entspricht. Die Einw. von Ammoniummolybdat auf Ammoniumphosphat soll nach den bisherigen Angaben lediglich das Salz $3(NH_4)_2O.P_2O_5.5MoO_3 + 7H_2O$ liefern; aber auch hier bilden sich, wenn $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ ist, weiſse Gemenge, sowie die Verb. $5(NH_4)_2O.P_2O_5.16MoO_3$, deren Auftreten dafür spricht, daſs auch die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Molybdaten sich nicht durch glatte Addition unter NH_3-Abspaltung vollzieht, sondern, daſs auch sie auf Abgabe, bezw. Aufnahme von Basis beruht. (Z. anorg. Ch. **6**. 27—34. 21/2. [17/12. 93.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) MEYER.

Organische Chemie.

Vivian B. Lewes, *Die Einwirkung der Wärme auf Äthylen.* Auf Grund der meisten älteren Unterss. geben die Lehrbücher an, daſs Äthylen sich bei mäſsigen Temperaturen nach der Gleichung $C_2H_4 = C + CH_4$, bei höheren Temperaturen aber nach der Gleichung $C_2H_4 = C_2 + H_2$ zersetzt. Diese Angaben widersprechen manchen Beobachtungen, die der Vf. früher bei der Unters. der inneren Zone der leuchtenden Flamme gemacht hat, und deshalb wurde die Zers. des Äthylens beim Erhitzen nochmals untersucht. Bei den Gasanalysen wurden absorbiert: CO_2 durch eine 50%ige Natronlauge, Sauerstoff durch alkal. Pyrogallol, ungesättigte KW-stoffe durch eine Lg. von Brom in Bromkalium mit nachfolgender Absorption des Broms durch Natronlauge, CO durch saures Kuprochlorid, und die gesättigten KW-stoffe durch Paraffinöl, welches die höheren Glieder der Methanreihe vollständig, das Methan teilweise absorbiert; der Rest des letzteren wurde durch Explosion und Messung der Kohlensäure bestimmt. In einer zweiten Analyse wurden die gesättigten KW-stoffe nicht mit Paraffin behandelt, sondern nach Entfernung des CO wurde das Gas mit Sauerstoff explodiert, und aus der Menge der entstehenden CO_2 wurde die Natur der Glieder der Methanreihe bestimmt.

Bei längerer Erhitzung von Äthylen auf 900° zeigte sich, daſs übereinstimmend mit den Angaben von BERTHELOT und von DAY das Äthylen fast vollständig unter Bildung von Wasserstoff, Methan, Äthan und höheren Grenzkohlenwasserstoffen zerfällt. Es ist wahrscheinlich, daſs die höheren Paraffine keine primären, sondern sekundäre Produkte sind, und daſs der Charakter der primären Umsetzung sicherer festgestellt werden könne, wenn man Äthylen schnell durch enge erhitzte Röhren leitet. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daſs Platinröhren im Vergleich mit Thonröhren den Charakter der Umsetzung nicht beeinflussen, wurde die Erhitzung in einem Platinrohr von 2 mm Durchmesser und 40 ccm Länge, wovon 14 ccm der höheren Temperatur ausgesetzt wurden, vorgenommen. Die Temperatur im Inneren des Rohres wurde durch ein Platinrhodiumthermoelement bestimmt. Als reines Äthylen mit einer Geschwindigkeit von 10 ccm in der Minute durch das erhitzte Rohr

geleitet wurde, traten bei 800° Spuren von *Acetylen* auf, bei 800—900° nahm Acetylen zu, und es bildete sich viel Methan, sowie flüssige Produkte; bei beginnt Wasserstoff aufzutreten, Kohlenstoff scheidet sich ab, und die Bildung Ölen nimmt ab, bis bei 1500° alles Äthylen verschwunden und an seine Stelle hauptsächlich Wasserstoff und C nebst wenig Methan getreten ist. Höhere Grenzkohlenwasserstoffe treten nicht auf, u. deren Bildung in den Verss. von BERTHELOT u. ist demnach auf sekundäre Rkk. zurückzuführen.

In den folgenden Verss wurde das Gas nur mit einer Geschwindigkeit von 4,2 in der Minute durch das erhitzte Rohr geleitet. Hierbei tritt bei 900° eine Menge eines höheren Paraffins, wahrscheinlich Äthan, auf, die aber bei 1000° verschwindet, so daſs bei 1200° das Gas 18% Äthan, 30% Methan, 50% Wasserstoff und etwas Kohlenoxyd enthält, während Kohle und Öle sich ausgeschieden haben; das Volum des Gases stieg von 350 auf 470 ccm. Verss. mit reinem Äthan ergaben, daſs dasselbe sich schon unterhalb 900° in Wasserstoff und Äthylen nebst wenig Acetylen spaltet, und daſs bei Temperatursteigerung diese Zers. vollständig wird, wobei sich das entstandene Äthylen weiter zersetzt. Wäre Äthan primäres Zersetzungsprodukt des Äthylens, so würde es sich schon bei 900° unter Entbindung von Wasserstoff zersetzt haben. In Wirklichkeit tritt aber Wasserstoff erst beim Erhitzen von Äthan auf 1200° gleichzeitig mit der Ausscheidung von Kohle auf.

Daſs umgekehrt auch Kohlenstoff sich nicht eher abscheidet, ehe Wasserstoff frei wird, ist ein Beweis, daſs die vielfach angegebene Zersetzungsformel $C_2H_4 = CH_4 +$ falsch ist. Diese Formel stützt sich auf unrichtig gedeutete Verss. von MARCHAND sowie von BUSCH und HOFMANN. Das gleichzeitige Auftreten von C und H, wie die Mengenverhältnisse beider deuten auf *Acetylen* als die gemeinsame Quelle beider. Die geringen Mengen Acetylen, die sich unter den Erhitzungsprodukten des Äthylens finden, müssen dadurch erklärt werden, daſs Acetylen sich im Momente seiner Entstehung schnell weiter zersetzt. In einem besonderen Vers. fand sich, daſs auch reinem Acetylen beim Durchleiten durch das enge Platinrohr, von dem nur 25 cm auf 1000° erhitzt waren, drei Viertel unter Bildung von benzolhaltigem Öl, Kohle, Äthylen und wenig Wasserstoff zersetzten; das Äthylen war nach der Gleichung $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ entstanden, und hieraus erklärt sich die geringe Menge freien Wasserstoffs.

Beim Leiten von Methan durch das enge Platinrohr ergab sich, daſs von demselben noch bei 1300° 88,5% erhalten geblieben waren, und daſs erst bei 1500° eine gröſsere Zers. in Acetylen und Wasserstoff eintrat, von denen ersterer sich je nach der Temperatur polymerisiert oder in C und H zersetzt. Methan ist also der beständigste von allen hier untersuchten KW-stoffen. Der Vers. erklärt auch, weshalb Methan, wenn es unter gewöhnlichen Bedingungen verbrennt, eine fast nicht leuchtende Flamme hat, da die höchste Temperatur der Flamme nur 1100° ist, wobei sich kein Acetylen bildet. Bei Erhöhung der Flammentemperatur dagegen, wie z. B. in einem Regenerativbrenner von 1500°, ist die Methanflamme ziemlich stark leuchtend. — Auch die Einw. hoher Temperatur auf Benzoldampf wurde untersucht, und es zeigte sich, daſs derselbe bei Erhitzung auf 1100 oder 1300° in Acetylen, Methan und C, und bei höherer Temperatur in C und H zerfällt.

Als Ergebnis dieser Unterss., die auch durch quantitative Bestimmungen alles bei Erhitzung von Äthylen entstehender Produkte einschlieſslich der festen und flüssigen Körper vervollständigt wurden, ergiebt sich, daſs die primäre Einw. bei Temperatur auf Äthylen dargestellt wird durch die Gleichung:

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4,$$

während das Endprodukt der Zers. durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_2H_4 = C_2 + 2H_2,$$

ischen treten noch zahlreiche Rkk. ein, die herrühren von der Polymerisation Acetylens zu Benzol und anderen Körpern, welcher sowohl das direkt aus Äthylen andene Acetylen unterliegt als dasjenige, welches nach der Gleichung:

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$$

höherer Temperatur aus dem Methan entsteht. (Royal Society; Chem. News **69**. 89. 103—5. 111—12. 125—27.) BODLÄNDER.

W. v. Miller und **J. Hofer**, *Über Elektrolyse einiger substituierter organischer* ren. Zu den elektrolytischen Versuchen benutzen Vf. den Apparat Fig. 70, von HOFER. Dieser Apparat besteht aus zwei Elektrodenräumen aus Glas, welche

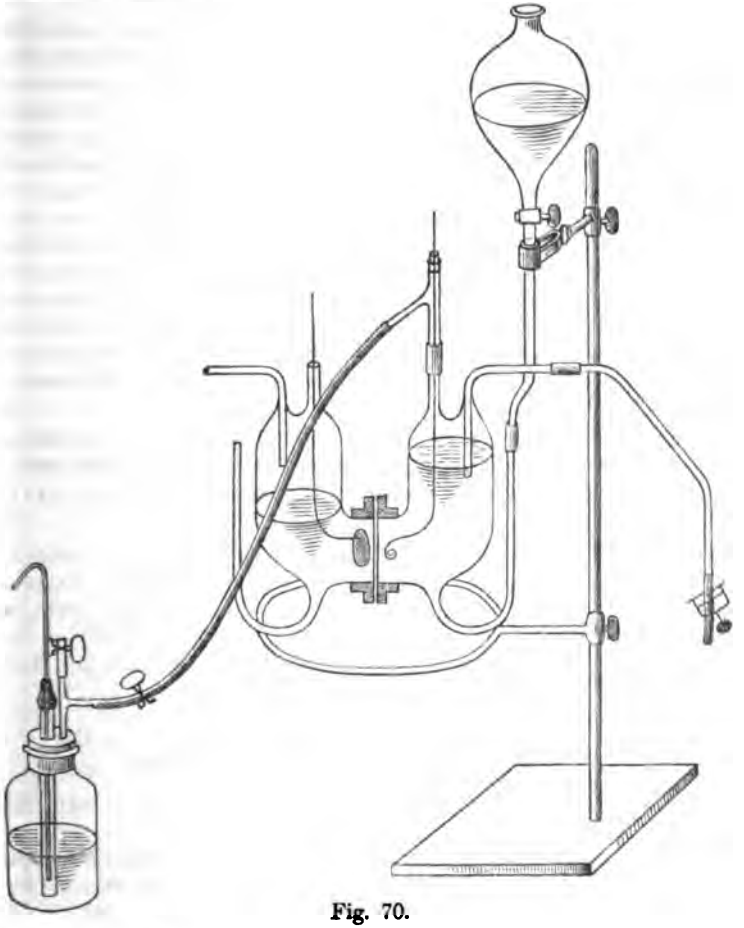


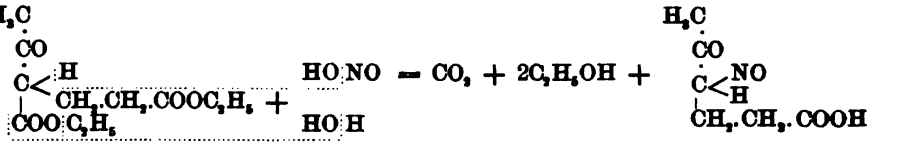
Fig. 70.

ittels festgekitteter Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier aneinander schraubt werden. Die Elektroden bestehen aus gewundenem Platindraht oder aus latinblechen; ihre Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhren der Elekodenräume. Die zu elektrolysierende Fl. strömt aus dem Kugelhahntrichter von nten in die Elektrodenräume u. oben aus denselben durch das Glasrohr mit Kautchukschlauch und Quetschhahn wieder ab. Zum etwaigen Auffangen der bei der

Elektrolyse gebildeten Gase dient ein nach nebenstehender Zeichnung eingerichtetes und mit W. gefülltes Pulverglas, das durch Schlauch und T-Rohr mit dem Gasableitungsrohr des Elektrodenraumes verbunden ist. — Bei der Elektrolyse der Hydroxysäuren fällt der elektrolytische Rest auch bei hoher Konz. der Oxydation anheim. Die α-Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde, resp. Ketone. Die oxydierende Wirkung variiert je nach der Konz. der Lösung, der elektrolytische Rest der Glykolsäure $-COO.CH_2OH$ wird in konz. Lsg. zu CO_2 und CH_2O, in verd. Lsg. zu CO_2 u. CO oxydiert. Wenn der positive Elektrolyt neutral oder alkalisch wird, entsteht statt des Acetaldehyds, Aldol u. Crotonaldehyd. Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor. Vff. finden in Gemeinschaft mit **J. Moog** bei der Elektrolyse der *Glykolsäure* Formaldehyd, Ameisensäure, CO_2 und CO, bei der der *gewöhnlichen Milchsäure* CO_2, CO, Acetaldehyd, Ameisensäure, bezw. Aldol und Crotonaldehyd, bei der der *Fleischmilchsäure* CO_2, CO und Acetaldehyd, bei der der *α-Oxybuttersäure* CO_2, Propionaldehyd und Ameisensäure, bei der der *α-Oxyisobuttersäure*, CO_2, CO und Aceton, bei der der Weinsäure CO_2, CO neben wenig Formaldehyd u. Ameisensäure, bei der der *Hydracrylsäure* CO_2, CO, viel Harz und wenig Ameisensäure, bei der der *β-Oxybuttersäure*, CO_2, CO, KW-stoffe, etwas Crotonaldehyd und Ameisensäure, bei der der *Phenyl-β-milchsäure* Benzaldehyd neben Harz, CO_2 und O. In Gemeinschaft mit **B. Fraas** erhalten Vff. aus *Methylglykolsäure*, CO_2, CO, Formaldehyd, Ameisensäure und wahrscheinlich Methylalkohol, aus *Mandelsäure* CO_2, O, CO und Benzaldehyd, aus *Glycerinsäure*, CO_2, O, CO, Formaldehyd und Ameisensäure aus *Phenylglycerinsäure* CO_2, O, CO und Benzaldehyd, aus *Äpfelsäure* CO_2, O, CO, Acetaldehyd und Crotonaldehyd, aus *Traubensäure* CO_2, O, CO, und Spuren eines Aldehyds, aus *Äthyloxeinsäure* CO_2, O, CO und etwas Ameisensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 461—70. 5/3. [9/2.] München. Elektrochem. Lab. K. techn. Hochschule.) FROMM.

M. Fileti, *Über die Formel der sogen. Oxybrassidinsäure* (*Ketobehensäure*). Vf. stellt fest, daſs nicht BARUCH (vergl. Seite 373), sondern er die Formel $C_{22}H_{42}O_3$ für die in der Überschrift genannte Säure als richtig erkannt habe. (J. pr. Chem. **49**. 200. 22/2. [Januar.] Turin. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Baldracco, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester*. 5 g Acetylglutarsäureester, K_{125}. 219—222° mit 5 g KOH in 100 ccm W. versetzt, bleiben 12 Stunden in der Kälte stehen. Zu dieser Lösung giebt man 2,5 g Natriumnitrit in 60 ccm W., säuert unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 an, macht die Fl. abermals alkalisch u. wieder sauer u. extrahiert mit Ä. Nach der Gleichung:



entsteht *γ-Isonitrosoacetobuttersäure*, welche aus Chlf. mit $^1/_2$ Mol. Chlf. krystallisiert, verwittert bei 97—97,5° schm. all. in A. und Ä. und warmem W., ll. in warmem Bzl. und Chlf., unl. oder wl. in kaltem Bzl., kaltem Chlf., ganz unl. in CS_2 u. Lg. ist, und deren Bariumsalz mit $3H_2O$ krystallisiert. Mit Phenylhydrazin giebt die Isonitrosoacetobuttersäure ein Hydrazon, F. 168°, mit Hydroxylamin in wss. alkal. Lsg. *γ-δ-Diisonitrosocapronsäure*, F. 180,5°, $H_2C.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.COOH$, all. in A., Ä. und warmem W. Bei der Reduktion mit Zinn und HCl entsteht aus der Isonitrosoacetobuttersäure eine Verb. F. 201—202°, bei der Einw. verd. Säuren eine in gelben Nadeln krystallisierende Verb., welche nicht näher untersucht ist. (J. pr. Chem. **49**. 196—99. 22/2. [Januar.] Heidelberg u. Turin. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Töhl, *Über die Sulfonierung des Thiophens und die Oxydation desselben durch Schwefelsäure zu einem neuen Dithienyl.* Bei dem Vers., ein Dithienyl unter den Einwirkungsprodukten von konz. H_2SO_4 auf Thiophen nachzuweisen, zeigte sich, dafs bei der Rk. von konz. H_2SO_4 mit unverdünntem Thiophen eine kleine Menge des Dithienyls entstand, dafs aber eine starke Zers. des Thiophens unter Bildung eines amorphen unl. Nd. eingetreten war. Diese Zers. war noch stärker, als eine mit 5% W. verd. H_2SO_4 angewandt wurde, dagegen konnte sie fast vollständig vermieden werden, als etwa 5 g reines Thiophen in ungefähr 50 g in Eiswasser gekühlte, sehr schwach rauchende H_2SO_4 unter Umschütteln ziemlich schnell eingetragen wurden Die Fl. erwärmt sich unter Bräunung und wird, sowie sich SO_2 entwickelt, in viel Eiswasser gegossen. Durch Destillieren mit Wasserdampf erhält man ein *Dithienyl*, $C_4H_3S—C_4H_3S$, das schön in farblosen Blättchen krystallisiert, bei 33° schm., K_{760}. 260° besitzt, eigentümlich riecht u. in A., Eg., Ä. etc. ll. ist. In konz., kalter H_2SO_4 l. sich Dithienyl zu einer gelben, grün fluoreszierenden Fl., aus der es sich bei Zusatz von W. milchig ausscheidet. Es ist ein Isomeres des von NAHNSEN erhaltenen Dithienyls vom F. 83°. Die bei der Dest. mit Wasserdämpfen zurückbleibende schwefelsaure Lsg. enthält fast den gesamten Rest des Thiophens in Form einer Sulfosäure, und letztere kann daraus mittels des Blei- oder Bariumsalzes gewonnen werden. Daher empfiehlt sich die Anwendung wenig rauchender H_2SO_4 für die Sulfonierung des Thiophens mehr als die Einw. gewöhnlicher konz. H_2SO_4 auf ein Gemisch von Thiophen mit PAe. Die Ausbeute ist bei Anwendung stärker rauchender H_2SO_4 geringer. — Durch Erwärmung des Dithienyls in Eisessiglsg. mit überschüssigem Brom entsteht *Perbromdithienyl*, $C_4Br_3S.C_4Br_3S$, F. 257°, welches dem von NAHNSEN dargestellten Perbromdithienyl, F. 255°, sehr ähnlich ist. — Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf Bromthiophene entstehen bromierte Dithienyle, und es findet dabei Bromübertragung statt, indem z. B. reines Dibromthiophen neben bromiertem Dithienyl, Dibromthiophensulfosäure und niedriger bromierter Sulfosäure auch Tribromthiophen liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 665—67. Rostock. 19/3.) BODL.

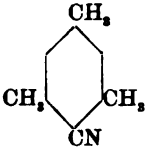
Emil Fischer, *Verbindungen der Zuckerarten mit den Merkaptanen.* Die leichte Bildung der Alkoholglykoside (**93**. II. 584) legte den Gedanken nahe, ähnliche Derivate der Merkaptane aufzusuchen. Dieselben verbinden sich in der That unter dem Einflusse von Säuren sehr leicht mit dem Traubenzucker und seinen Verwandten. Die Prodd. sind aber anders zusammengesetzt, als die Glykoside; sie enthalten auf 1 Mol. Zucker 2 Mol. Thioalkohol und entsprechen mithin den Derivaten der gewöhnlichen Aldehyde, die BAUMANN Merkaptale genannt hat. Von diesen Verbb. hat Vf. folgende dargestellt u. beschrieben: *Glykoseäthylmerkaptal*, $C_6H_{12}O_5(S.C_2H_5)_2$, *Galaktoseäthylmerkaptal*, *Arabinoseäthylmerkaptal*, *Mannoseäthylmerkaptal*, *Rhamnoseäthylmerkaptal*, *α-Glykoheptoseäthylmerkaptal* u. *Glykoseamylmerkaptal*, $C_6H_{12}O_5(S.C_5H_{11})_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 673—79. 19/3. [5/3.*].) SACHSSE.

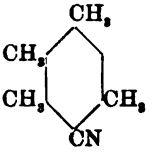
J. Allain-Le Canu, *Einwirkung von Brom auf p-Xylol.* Vf. hat dabei das *Tolylentribromid*, $C_6H_4.CH_2Br.CHBr_2$, in orthorhombischen Blättchen erhalten, die bei 116° schm. Durch Verseifung nach der von COLSON für das Pentachlorderivat des o-Xylols angegebenen Methode erhält man den *Aldehydalkohol*, $C_6H_4.CH_2OH.CHO$, eine ölige, schwach aromatisch riechende Fl., ll. in Ä. Mit Phenylhydrazin bildet dieser Aldehyd das *Hydrazon* $CH_2OH.C_6H_4.CH : N.NH.C_6H_5$, eine feste, hellgelbe, sehr veränderliche Substanz, die selbst in sd. W. wl. ist. (C. r. **118**. 534—35. [5/3.*].) SACHSSE.

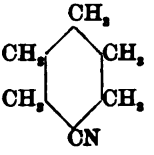
F. W. Küster und **A. Stallberg**, *II. Über einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile.* In der Absicht, die in einer zusammenhängenden Reihe von Säuren, welche später hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit verglichen werden sollen, noch fehlenden Mesitylencarbonsäuren darzustellen, wollten Vff. die-

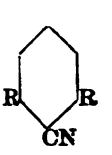
selben aus ihren Nitrilen gewinnen. Da aber schon die Verseifung des β-Isodurylsäurenitrils auf keine Weise erreicht werden konnte, so beschäftigten sich Vff. zunächst mit letzterem Studium.

Von aromatischen Nitrilen sind nun aufser dem β-Isodurylsäurenitril (I.) noch zwei bekannt, welche der Verseifung widerstehen, nämlich Tetramethylbenzonitril (II.) und Pentamethylbenzonitril (III.).

I. 

II. 

III. 

IV. 

Da bei diesen Verbb. die dem Cyan benachbarten Benzolwasserstoffe durch Methyl substituiert sind, und sich bei allen bisher verseiften aromatischen Nitrilen keines findet, welchem die allgemeine Formel (IV.) zukäme, so läfst sich annehmen, dafs diese Alkyle die CN-Gruppe vor der Einw. der verseifenden Agenzien schützen. Substituiert man im β-Isodurylsäurenitril die noch vorhandenen Benzolwasserstoffe durch Nitrogruppen, so macht sich ein Einfluſs dieser negativen Gruppen auf die Verseifbarkeit geltend, indem nun dieselbe, wenn auch nur bei sehr energischer Einw. bei der Mono-, wie auch Dinitroverb. (s. u.) von statten geht.

Das Mesitylen wurde nach dem FITTIG u. BRUCKNER'schen Verf. durch Einw. (wenigstens 24 Stunden) von k. schwach verd. Schwefelsäure (300 ccm H_2SO_4 + 150 ccm W.) auf Aceton (300 ccm; K. 56—58°) und Dest. gewonnen. Von diesem ausgehend, wurden dargestellt: Nitromesitylen (nach G. SCHULZ), Mesidin, *β-Isodurylsäurenitril*, $C_6H_2(CH_3)_3CN$ (F. 55°, farbl. Tafeln aus heifsem Benzin, PAe.; SANDMEYER'sche Methode), Nitro-β-isodurylsäurenitril, $C_6H(CH_3)_3(CN)(NO_2)$ (K. 277,5° bei 750 mm; F. 90°, schneeweifse Prismen, sternförmig, kaum l. in Benzin, sll. in Ä.). Letzteres wird entweder aus dem β-Isodurylsäurenitril mittels rauchender Salpetersäure oder besser dadurch erhalten, dafs man Dinitromesitylen durch Reduktion (mittels NH_4SH bei Ggw. von A. im Autoklaven bei 100°) in Nitroamidomesitylen überführt und dieses nach dem SANDMEYER'schen Verf. behandelt. Dasselbe ist mit dem Dinitromesitylen isomorph. Hinsichtlich der Verbrennung des Körpers gab nur die MESSINGER'sche Methode (**90**. II. 774) mit Chromsäure und Schwefelsäure für Kohlenstoff stimmende Zahlen. Hierbei ersetzten Vff. den zerbrechlichen und kostspieligen Aufsatz des Verbrennungskölbchens durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt, den Rückfluſskühler vorteilhaft durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre, die komplizierte Trockenröhre durch eine einfache Chlorcalcium-U-Röhre. Die Verbrennungen waren in 20—30 Minuten beendet, und erwies sich die MESSINGER'sche Methode als bequem und durchaus zuverlässig.

Die Verseifung des Nitro-β-isodurylsäurenitrils geschieht am besten durch Erhitzen (180—200°; ca. 6 Stdn.) mit konz. Salzsäure, wobei neben Nitro-β-isodurylsäure, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(CO_2H)$ (F. 182°, Krystalle aus verd. A.), meistens das Amid, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(CONH_2)$ (F. 158°, sublimiert bei 135°, Blätter oder Prismen, sll. in A., Ä.; wl. in h. W.), resultiert. Letztere Säure giebt ein weifses, körnig krystallin. Silbersalz, ein weifses, feinkörniges Bariumsalz, den Methyläther, $C_{11}H_{13}NO_4$ (F. 50°, weifse Nädelchen aus Methylalkohol).

Weitere Verbb.: 1. *Amido-β-isodurylsäurenitril*, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)(CN)$ (F. 160°, durchsichtige Nadeln, ll. in A.), aus der Nitroverb. mittels $SnCl_2$. — 2. *Mesitylendicarbonsäurenitril*, $C_6H(CH_3)_2(CN)_2$ (F. 142°, Prismen, sternförmig, aus h. verd. A.), aus voriger Verb. mittels des SANDMEYER'schen Verf.; kann nicht verseift werden. —

3. Nitromesitylendicarbonsäurenitril, $C_6(CH_3)_3(NO_2)(CN)_2$ (F. 118°, aus h. verd. A.), aus der Verb. (2.) mittels rauchender HNO_3. — 4. Dinitro-β-isodurylsäurenitril, $C_6(CH_3)_2(NO_2)_2(CN)$ (F. 178°, weifse, glänzende Nädelchen aus sd. A.), erhalten durch starkes Erhitzen des Nitro-β-isodurylsäurenitrils mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 (1 : 1), wird mittels konz. Salzsäure zu der freien Säure $C_{10}H_{10}N_2O_6$ (F. 228°) und deren Amid, $C_6(CH_3)_2(NO_2)_2(CONH_2)$ (F. 198°; unl. in konz. Salzsäure), verseift. — 5. Nitro-β-isodurylsäurenitril, $C_6(CH_3)_2(NO_2)(NH_2)(CN)$ (F. 230°, citronengelber Körper aus h. verd. A.), aus dem Dinitronitril mittels alkoh. Schwefelammoniums in Druckflaschen bei 100°, giebt, nach der SANDMEYER'schen Methode behandelt, obiges Dinitril (3.) (F. 118°), welches mittels $SnCl_2$ zu *Amidomesitylendicarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_2(NH_2)(CN)_2$ (F. 261°, glänzende, weifse Blättchen aus h. A.), reduziert wird. — 6. *Mesitylentricarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(CN)_3$ (F. 165°, glänzende, weifse Nädelchen aus sd. A.), aus dem Amidonitril (F. 261°) mittels der SANDMEYER'schen Methode, nicht verseifbar. (LIEBIG's Ann. **278**. 207—23. 10/2. [22/12. 93.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

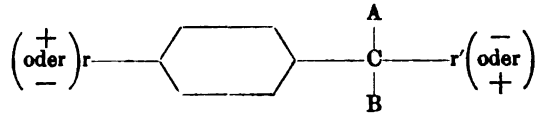
A. Rosenstiehl, *Gefärbte und ungefärbte Verbindungen des zwei- oder dreifach phenylierten Methans.* Das farblose Leukanilin, $(NH_2.C_6H_4)_3.C.H$, unterscheidet sich von dem Fuchsin, $(NH_2.C_6H_4)_3.C.Cl$, durch Substitution eines Atomes H für ein Atom Cl. In dem Leukanilin kann der H durch OH u. CN ersetzt werden, u. das dabei entstehende Rosanilin und Nitril sind beide farblos. In dem Fuchsin läfst sich Cl durch Br, J, (OSO_2H), (ONO_2) etc. ersetzen, überhaupt durch jeden Säurerest, und alle diese Verbb. sind gefärbt. Daraus läfst sich schliefsen, dafs der durch Ersetzung des an den Methankohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch ein elektropositives Radikal entstehende Körper farblos ist, durch ein elektronegatives Radikal dagegen gefärbt. Indes ist diese Bedingung noch nicht hinreichend, denn die beiden Verbb. $(C_6H_5)_3.C.H$ und $(C_6H_5)_3.C.Cl$, die dieselben Beziehungen haben, sind beide farblos. Eine entscheidende Rolle scheint demnach die NH_2-Gruppe in den drei Phenylgruppen des Fuchsins zu spielen. Die gleichzeitige Anwesenheit von NH_2 und Cl scheint die wesentliche Bedingung für die Färbung zu sein. Das farblose Chlorhydrin des Aurins, $(OH.C_6H_4)_2.C.Cl$, zeigt, dafs der entgegengesetzte Charakter von NH_2 u. Cl hierbei eine Rolle spielt.

VON RICHTER hat (**88**. 1357) ähnliche Verbb. kennen gelehrt. Die Verbindung $[(NO_2)_2.C_6H_3]_2.C<^{C_2H_5O_2}_{H}$ ist farblos, $[(NO_2)_2.C_6H_3]_2.C<^{C_2H_5O}_{Na}$ dagegen stark blau gefärbt. Das Trinitrophenylmethan ist farblos, während das Na-Salz, $(NO_2.C_6H_5)_3.C.Na$, gefärbt ist. RICHTER ist der erste gewesen, der diese Parallele zwischen dem Leukanilin und Fuchsin und den Körpern, die Vf. zitiert, gezogen hat, um dadurch zu zeigen, dafs der Gegensatz von NH_2 und Cl oder von NO_2 u. Na für die Eigenschaft als Farbstoff entscheidend ist. Diese Bedingung ist indes nicht die einzige.

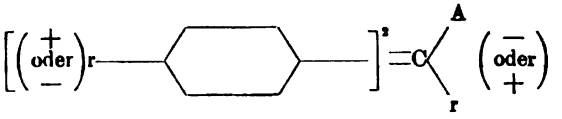
In dem Nicholsonblau, dem sulfonierten Fuchsin und in der ganzen Reihe der Farbstoffe, wo das Radikal HSO_3 in eine oder mehrere Phenylgruppen eingeführt ist, ist der Farbstoff nicht vernichtet. Die Alkalisalze müfsten gefärbt, die freien Säuren ungefärbt sein, wenn die RICHTER'sche Regel ganz allgemeine Geltung hätte, während im Gegenteile die Salze farblos, und alle freien Säuren gefärbt sind. Man mufs also noch eine andere Bedingung in die RICHTER'sche Regel einführen, und diese hat NÖLTING mit den Worten ausgesprochen: Die dem Fuchsin analogen Farbstoffe sind in p-Stellung substituierte Derivate des monoamidierten Triphenylmethans. Um in eine und dieselbe Formel diese Bedingungen zu vereinigen, die aus einem Derivat des Phenylmethans einen Farbstoff machen, mufs man die RICHTER'sche mit der NÖLTING'schen Regel verbinden: Es mufs in dem Phenylmethan wenigstens ein C_6H_5 in p-Stellung in bezug auf den Methankohlenstoff durch NH_2, OH oder NO_2 ersetzt

werden, und dieser Methankohlenstoff muſs mit einem Radikal von entgegengesetzter chemischer Funktion verbunden werden. Diese Bedingungen lassen sich durch die Formel I. oder II. darstellen, je nachdem ein oder zwei substituierte Phenylgruppen vorhanden sind:

I.



II.



(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 213—16. 5/3.) SACHSSE.

A. Cutolo, *Guajakolglykolsäure*. Diese Säure, $C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_2.COOH}$, wurde durch Erwärmung äquimolekularer Mengen von Guajakol und Monochloressigsäure erhalten. Sie krystallisiert in weiſsen Nadeln, die bei 120° schm. und sich in Wasser ziemlich leicht, in A. sehr leicht l. Das Barytsalz, $(C_9H_9O_4)_2Ba.3H_2O$, ist in W. ll. Auch das Silbersalz, $C_9H_9O_4Ag$, ist in W. ll. und wurde daher durch Einw. der freien Säure auf feuchtes Silberoxyd gewonnen. Es bildet warzenförmig gruppierte, schöne Nadeln, die am Lichte sich rot färben. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 63—64. 12/2. Neapel.) SACHSSE.

G. Errera und **G. Gasparini**, *Kondensation des Phtalids mit Phenol*. Vff. haben einen mit dem Diimodophtaleïn des Phenols von BAEYER und BURKHARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1297) analogen Körper durch Einw. von Zinnchlorid auf ein Gemisch von Phtalimid mit Phenol erhalten, nämlich das *Monoimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4<^{C.(C_6H_4OH)_2NH}_{CO\text{———}}>$. Zur Reinigung l. man die Substanz in A. auf und fällt mit Bzl. Auf diese Weise erhält man nadelförmige Krystalle, die Bzl. enthalten, das bei 110° entweicht. Wahrscheinlich ist die Zus. dieser benzolhaltigen Verb. $C_{20}H_{15}NO_2.C_6H_6$. Die Entstehungsgleichung des Imidophenolphtaleïns ist folgende:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + 2C_6H_5.OH = H_2O + C_6H_4<^{C.(C_6H_4.OH)_2.NH}_{CO\text{———}}>$$

Das Imidophenolphtaleïn verhält sich wie eine Säure und l. sich, vollständig rein, in Basen ohne Färbung. Wenn das Diimidophenolphtaleïn wirklich die Zus. $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH)_2NH}_{C.NH\text{———}}>$ hat, so muſste man erwarten, daſs durch Erwärmung mit Ammoniak die Monoimidoverb. der Vff. in der Diimidoverb. BURKHARDT's umgewandelt werden würde. Bei dem Vers. blieb indes die Monoimidverb. ganz unverändert. Vff. wurden dadurch veranlaſst, die Darstellung der Diimidoverb. aus Phenolphtaleïn mit Ammoniak nach BURKHARDT unter genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften zu wiederholen, erhielten dabei aber ebenfalls keine Spur einer Diimidoverbindung, sondern nur das Monoimidophenolphtaleïn. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Imidophenolphtaleïn entsteht das *Diacetylimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4<^{C.(C_6H_4O.COCH_3)_2NH}_{CO\text{———}}>$, ein krystallin. Pulver, das bei 254—256° schm. — *Tetrabromimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4<^{C.(C_6H_2Br_2.OH)_2.NH}_{CO\text{———}}>$, kann man entweder

durch Erwärmung des Tetrabromphenolphtaleïns mit Ammoniak oder durch Bromierung des Imidophenolphtaleïns erhalten. Auf dem ersten Wege erhielt BURKHARDT das Tetrabromdiimidophenolphtaleïn, das Vff. also ebenfalls nicht darstellen konnten. Das Tetrabromimidophenolphtaleïn schm. unter Zers. bei 310°. — *Triacetyltetrabromimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_2Br_2O.COCH_3)_2NCOCH_3\\ CO\end{matrix}>$, entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Tetrabromderivat, es bildet eine farblose Substanz, die bei 176—178° schm. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 70—81. 12/2. Messina.) SACHSSE.

Oechsner de Coninck, *Isomerie der Nitrobenzoësäuren.* Vf. hat die Löslichkeit der drei Nitrobenzoësäuren in verd. Säuren und verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt. (C. r. **118**. 538—40. [5/3.*].) SACHSSE.

Francis R. Japp und **W. B. Davidson**, *Einwirkung von Benzil auf Benzylamin in Gegenwart von Zinkchlorid. (Vorläufige Mitteilung.)* Erhitzt man Benzil mit Benzylamin und Zinkchlorid auf 100°, so erhält man ein Produkt, aus dem folgende Verbb. isoliert wurden: *Tetraphenylazin*, $C_{28}H_{20}N_2$, F. 246°, eine bei 164° schm. Verb. der Formel $C_{28}H_{22}N_2$ und eine Doppelverb. eines organischen Chlorids mit Zinkchlorid, welche sich aus der alkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. in glänzenden Krystallen ausscheidet und die Zus. besitzt $(C_{35}H_{29}N_2Cl)_2.ZnCl_2.3(C_2H_5)_2O$. Letztere Verb. verliert an der Luft den Ä., u. das vom Zinkchlorid getrennte Chlorid, $C_{35}H_{29}N_2Cl$, bildet Prismen, die, schnell erhitzt, bei 253° schmelzen. Die Verb. $C_{28}H_{22}N_2$ ist ein tertiäres Amin und verbindet sich mit Benzylchlorid zu dem quaternären Ammoniumchlorid $C_{35}H_{29}N_2Cl$. Die Ansicht, daſs diese beiden Verbb. *Benzylderivate des Lophins* seien, wurde bestätigt, da beim Erhitzen von Lophin mit Benzylchlorid dieselben 2 Verbb. entstanden. Der Körper $C_{28}H_{22}N_2$ ist daher *Benzyllophin* der Konstitution $\begin{matrix}C_6H_5.C.N(C_7H_7)\\ C_6H_5.C\text{———}N\end{matrix}>C.C_6H_5$, und das Chlorid $C_{35}H_{29}N_2Cl$ ist *Dibenzyllophiniumchlorid* der Formel $\begin{matrix}C_6H_5.C.N^{V}Cl(C_7H_7)_2\\ C_6H_5.C\text{———}N\end{matrix}>C.C_6H_5$ und entspricht dem Diäthyllophiniumjodid von KÜHN. Die beiden Verbb. entstehen nach den Formeln:

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2C_6H_5.CH_2.NH_2 = C_{28}H_{22}N_2 + 2H_2O + H_2,$$
$$2C_{14}H_{10}O_2 + 6C_6H_5.CH_2.NH_2 + ZnCl_2 = 2C_{35}H_{29}N_2Cl + 2NH_3 + Zn(OH)_2 + 2H_2O + 2H_2.$$

Die Verbindungen geben die Platinchloriddoppelsalze $(C_{28}H_{22}N_2HCl)_2PtCl_4$ und $(C_{35}H_{29}N_2Cl)_2PtCl_4$. — Die Vff. beabsichtigen, zu untersuchen, ob eine ähnliche Rk. zwischen anderen primären Aminen der Formel $R:CH_2.NH_2$ und anderen Diketonen eintritt. (London Chem. Soc. [15/2.*]; Chem. News **69**. 118. 9/3.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff und **A. Ostrogovich**, *Reaktionen des o-Tolidins.* Vff. gingen aus von dem käuflichen o-Tolidindichlorhydrat, das zur weiteren Reinigung in das Monochlorhydrat umgesetzt werden sollte. Zu diesem Zweck kocht man das Dichlorhydrat mit der äquivalenten Menge Na-Acetat in wss. Lsg., wobei sich das Monochlorhydrat abscheidet und dann noch mehrmals aus sd. W. umkrystallisiert wird. Dasselbe bildet farblose Blättchen, die sich an der Luft leicht rötlich färben und in k. W. wl. sind. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid zers. sich das Monochlorhydrat in Dichlorhydrat und Diacetyltolidin:

$$2\begin{matrix}C_7H_6.NH_2\\ C_7H_6.NH_2\end{matrix}>HCl + 2[(C_2H_3O)_2O] = \begin{matrix}C_7H_6.NH_2.HCl\\ C_7H_6.NH_2.HCl\end{matrix} + \begin{matrix}C_7H_6.NH.C_2H_3O\\ C_7H_6.NH.C_2H_3O\end{matrix} + 2C_2H_4O_2.$$

Monochlorhydrat und Chlorcarbonsäureäther geben Dichlorhydrat und Tolidindiurethan, F. 190—190,5°. Bei den meisten Rkk. verhält sich das Tolidin verschieden von dem Benzidin und als schwächere Base. Ein Teil Tolidindichlorhydrat löst sich

bei 12° in 17,34 Teilen W., ein Teil des Monochlorhydrates erst in 112,4 Teilen
(Gaz. chim. ital. **24**. I. 56—60. 12/2. Florenz.) SAC

O. Hinsberg, *Einige Derivate des Benzolsulfamids und -hydrazins.* Das Be
sulfonnitramid, das Verfasser (**92**. I. 778) beschrieben hat, ist nicht der erste
präsentant der Nitramide mit freiem Imidwasserstoff, sondern das Methylnitr
von FRAMCHIMONT (**89**. II. 361). Benzolsulfamid reagiert mit salpetriger S
nach den zwei Gleichungen:

$$C_6H_5SO_2NH_2 + HNO_2 = C_6H_5SO_2OH + N_2 + H_2O,$$
$$2C_6H_5SO_2NH_2 + 3HNO_2 = (C_6H_5SO_2)_2NOH + 2N_2O + 3H_2O.$$

Das Mengenverhältnis der Prodd. und die Ausbeute an *Dibenzolsulfohydr
amin (Dibenzolsulfhydroxamsäure* von KÖNIGS) ist von der Temperatur, der Art
Säure, welche zugegen ist, und der Menge des Nitrits abhängig. Mit Diazoben
chlorid reagiert Benzolsulfamidnatrium nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2NHNa + C_6H_5NNCl = C_6H_5SO_2NH.NNC_6H_5 + NaCl.$$

Das hierbei entstehende *Benzolsulfodiazobenzolamid*, F. 102°, ist swl. in W.,
in k. A. und Eg., ll. in verd. k. NaOH. Beim Kochen mit verd. Essigsäure
sich das Amid in Benzolsulfamid, Phenol, N und geringe Mengen harziger Prodd.
Die Reduktion des *Benzolsulfonitramids* führt bei Anwendung von Zinnchlorür
Zinnstaub und NaOH stets bis zum Benzolsulfonamid. Wenn man aber 20 g
Kalisalzes, $C_6H_5SO_2N{<}^{K}_{NO_2}$ mit 20 g Zinkstaub in 200 ccm W. suspendiert
im Verlauf einer halben Stunde mit 10 ccm Eg. unter guter Kühlung versetzt,
zinkhaltigen Nd. abfiltriert und das Filtrat mit HCl ansäuert, so fällt eine ger
Menge von $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ aus, und aus dem Filtrat läfst sich durch Schütt
mit Benzaldehyd die *Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins*, $C_6H_5SO_2.NH.$
$CH.C_6H_5$, F. 110°, gewinnen. Die letztere ist ll. in A., Ä., Eg., wl. in W u.
durch konz. HCl oder verd. H_2SO_4 beim Kochen in Benzaldehyd u. Phenylmerkap
zerlegt, indem die entstehende Hydrazingruppe reduzierend auf den SO_2-Rest einwi
Die Ausbeuten an dieser Benzalverb. sind gering, weil bei der Red. die Hauptmenge
Ausgangsmaterials in Benzolsulfamid, NH_2 u. Benzolsulfinsäure verwandelt wird.
ist nicht gelungen, durch Schütteln der wss. Lsg. des Benzolsulfohydrazins mit Ben
sulfochlorid und KOH das Dibenzolsulfohydrazin darzustellen. Schüttelt man
eine konz. alkal. Lsg. des Hydrazinsulfats mit überschüssigem Benzolsulfochlor
löst das Reaktionsprod. in W. und fällt vorsichtig mit HCl, so scheidet sich *Diben
sulfohydrazin*, F. 245°, weifse Nadeln aus Eg., aus. Das letztere bildet mit KO
ein in KOH wl. Salz, mit konz. HNO_3 bildet es kein Nitramid, sondern eine
stickstofffreie Verb., die sich in Alkalien unter Bildung von Benzolsulfinsäure auf
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 598—602. 19/3. [3/3.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

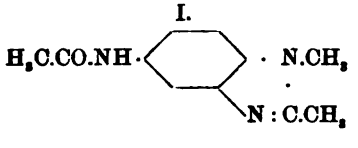
Eug. Bamberger, *Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin.* V.
teilungen über Diazoverbb. (vgl. S. 583). Da die *Diazobenzolsäure* das Anilid
Salpetersäure ist, wurde versucht, die Säure aus Nitrylchlorid und Anilin herzustell
Bei Bereitung des Nitrylchlorids aus Chlorsulfosäure und Salpeter
WILLIAMSON wurden aus 41 g Anilin 0,3 g Diazobenzolsäure isoliert und dane
Diazoamidobenzol, o-Nitranilin und Azobenzol. Bei Anwendung des aus Silberni
und Phosphoroxychlorid nach EXNER dargestellten Nitrylchlorids war die Ausbe
an Diazobenzolsäure noch viel geringer. Das aus Stickstoffdioxyd und Chlor b
schwacher Rotglut nach HASENBACH dargestellte Nitrylchlorid lieferte keine Dia
benzolsäure; vielmehr war das Hauptprodukt der Rk. Diazoamidobenzol neben et
Azobenzol. Wahrscheinlich besteht das nach HASENBACH erhaltene Produkt hau
sächlich aus Nitroxylchlorid; dieses giebt mit Anilin Diazobenzolchlorid und Dia

amidobenzol, aber keine Diazobenzolsäure. Es ist wahrscheinlich, daſs die Bildung der Diazobenzolsäure nur auf das Salpetersäureanhydrid, welches in den angewandten Präparaten von Nitrylchlorid enthalten war, zurückzuführen ist; es ist zweifelhaft, ob wirklich Nitrylchlorid bei den angegebenen Rkk. entsteht. Stickstoffdioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, Salpetersäurehydrat ergeben mit Anilin keine sicher nachweisbare Diazobenzolsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 668—71. Zürich. 19/3.) Bodl.

G. Tassinari, *Diacidanilide*. Veranlaſst durch die Mitteilung von Kay (S. 148), die denselben Gegenstand betrifft, teilt Verfasser als Resultat seiner Versuche mit, daſs solche Diacidanilid auch beim Erhitzen von Aniliden mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entstehen. Der Vers., auf diese Weise ein Formacetanilid zu erhalten, war erfolglos, dagegen wurde das *Diacetanilid* mit den von Kay beschriebenen Eigenschaften dargestellt. Vf. hat auch ein *p-Bromdiacetanilid* dargestellt, dessen Krystalle bei 69—70° schm. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 61—62. 12/2. Mantua.) Sachsse.

Joh. Pinnow und **G. Pistor**, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper*. Nitrosodimethylanilin wird von Formaldehyd zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und Formylamidodimethylanilin reduziert (vgl. **93**. II. 200). p-Nitrodimethylanilin wird bei 160° von Formaldehyd nicht verändert. Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Formylamidodimethylanilin wird der Formylrest abgespalten, und es entstehen je nach den angewendeten Mengen von Jodmethyl *Pentamethylphenylendiaminjodid*, F. 265°, oder *Trimethylphenylendiaminjodid*, F. 168°. Durch die Einw. von salpetriger Säure auf Formylamidodimethylanilin entsteht ein Nitroderivat, CHO. $NH.C_6H_3.NO_2.N(CH_3)_2$, F. 86°, welches bei der Reduktion mit Zinn und HCl unter Abspaltung der Formylgruppe ein *Dimethyltriamidobenzol*, K. 289°, liefert. Trotz des abweichenden K. ist dieses Triamin identisch mit der von Wurster u. Sendtner dargestellten Base, wie aus dem direkten Vergleich der Basen u. ihrer Acetylderivate hervorgeht. Abweichend von Wurster und Sendtner weisen Vff. dem Triamin die Stellung ($NH_2 : NH_2 : N[CH_3]_2 = 1 : 3 : 4$) zu auf Grund folgenden Verhaltens. Das Dimethyltriamidobenzol giebt mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte das Monoacetylderivat, welches Wurster und Sendtner beschrieben haben, kocht man aber die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entweicht Methylacetat, K. 57,5°, u. aus dem Reaktionsprod. wird durch Kali das *Methyläthenylacetylamidophenylenamidin* (I.), F. 238,5°, ll. in A., l. in sd. W., wl. in Bzl., unl. in Chlf., Ä. und Lg., frei. Die Base enthält H_2O, ihr Pikrat schmilzt bei 226°. Demnach tritt in der Kälte zuerst Acetylierung, in der Wärme sodann Amidinbildung unter Methylabspaltung ein, woraus hervorgeht, daſs der Dimethylaminrest in o-Stellung zu einer Amidogruppe sich befindet. Durch HCl (D. 1,19) wird der Acetylrest abgespalten, die freie Base schm. bei 76°. — Paraformaldehyd reduziert das Nitrosodimethylanilin ebenso wie Formaldehyd, nur unter stärkerer Schmierenbildung. Acetaldehyd und Paraldehyd reagieren träger und bilden wohl noch den Azoxykörper, aber kein Acetylamidodimethylanilin. Auf Nitrosodimethylamin wirkt Formaldehyd bei 160° gleichfalls reduzierend, die Reduktionsprodukte wurden aber nicht isoliert, Stickstoff und Stickoxyd wurden dabei nicht gebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 602—9. 19/3. [5/3.] Berlin II. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

I.

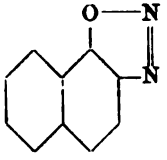


P. Cazeneuve, *Dibromgallanilid*. Läſst man auf feingepulvertes Gallanilid eine Lg. von Brom in Chlf. einwirken, so verschwindet dieses unter Temperaturerhöhung. Man läſst dann das Chlf. freiwillig verdampfen, wäscht den Rückstand mehrmals mit sd. W. und krystallisiert ihn aus sd. wss. Methylalkohol um. Man erhält schöne weiſse Nadeln des Dibromgallanilids; dasselbe l. sich auch in sd. W. nur wenig und

scheidet sich daraus mit 3 Mol. Krystallwasser ab, die bei 100° entweichen. Erhitzt man Dibromgallanilid eine Stunde lang mit konz. HCl auf 150°, so erhält man Anilin und eine schwärzliche Masse, die aus der abgespaltenen Dibromgallussäure entstanden ist. Die Bromierung hat also in der Gallussäure und nicht im Anilin stattgefunden. Das Dibromgallanilid bildet eine unbeständige molekulare Verb. mit HBr und mit HCl. Durch Acetylchlorid wird es nicht angegriffen, wohl aber durch Essigsäureanhydrid, wobei man ein *Triacetylderivat* erhält von der Formel $C_6Br_2<\begin{matrix}CO.NHC_6H_5\\(OC_2H_3O)_3\end{matrix}$. (C. r. **118**. 540—41. [5/3.*].) SACHSSE.

Eug. Bamberger, *Über Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern.* VI. Mitteilung über Diazoverbindungen. Vorläufiger Bericht. Bei der Oxydation einer alkal. Lsg. von β-Diazonaphtalin durch Ferricyankalium entstehen neben einander: *Naphtalin-2.1-diazooxyd*, Formel I., F. 76°, *β-Diazonaphtalinsäure*, $C_{10}H_7.NH.NO_2$, F. 131,5°, und *β-Isodiazonaphtalin*, $C_{10}H_7.NH.NO$. Letzterer Körper ist kein Oxydationsprod. u. entsteht durch Umlagerung aus β-Diazonaphtalin, die auch bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln durch konz. Natronlauge bewirkt wird. Die alkal. Lsg. des β-Isodiazonaphtalins = β-Naphtylnitrosamins ist sehr beständig, das Natriumsalz kann aus kochender Lsg. umkrystallisiert werden, und die Salze von Ba, Ag, Pb, Zn u. a. bilden weiſse, krystallinische, wl. Fällungen. Mit Phenolen giebt das β-Isodiazonaphtalin in alkal. Lsg. keine Azofarbstoffe. In saurer Lsg. setzt sich das β-Isodiazonaphtalin sehr schnell in den Diazokörper um, indem der zuerst ausgeschiedene, glänzend weiſse Krystallbrei des freien β-Isodiazonaphtalins sich schnell l., und die Lsg. mit Phenolen Farbstoffe bildet. Bei Ausfällung des freien Isodiazonaphtalins durch Essigsäure bleibt es etwas länger beständig, als in Ggw. von Mineralsäuren. Daſs das β-Isodiazonaphtalin das Nitrosamin des β-Naphtylamins ist, geht u. a. daraus hervor, daſs es durch Ferricyankalium sehr leicht und viel glatter als das β-Diazonaphtalin in β-Diazonaphtalinsäure, durch Jodmethyl in *β-Naphtylmethylnitrosamin*, $C_{10}H_7.N(CH_3).NO$, F. 86°, übergeführt wird.

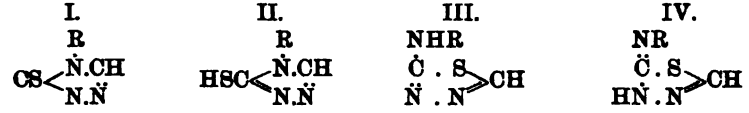
I.



Aus *α-Diazonaphtalin* entstand bei der Oxydation mit Ferricyankalium wegen der Verd. der alkal. Lsg. kein Isomeres, sondern *Azonaphtalin*, $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_7$, *Naphtylamin*, *α-Diazonaphtalinsäure*, $C_{10}H_7.NH.NO_2$, goldgelbe Blättchen vom F. 118°, und *Naphtalin-1.2-diazooxyd*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>N$, bernsteingelbe Tafeln vom F. 95°, welches leicht zu NH_3 und α-Amido-β-naphtol reduziert werden kann und auch bei Diazotierung von α-Amido-β-naphtol entsteht. Das Isomere des α-Diazonaphtalins, das *α-Naphtylnitrosamin*, $C_{10}H_7.NH.NO$, entsteht durch Einw. von konz. Natronlauge auf α-Diazonaphtalin und ist in seinen Eigenschaften dem Isodiazokörper der β-Reihe ganz ähnlich. Die Übertragung dieser Isomeriebeobachtungen auf die Benzolgruppe behält sich der Vf. vor und berichtet nur über vorläufige Versuche, die ein ähnliches Verhalten der Diazokörper der Benzolreihe ergeben. — Bei der Einw. von Jodmethyl auf Diazobenzolsilber entsteht als Hauptprod. Jodbenzol u. daneben eine leicht bewegliche, Silber- und Kupferlsg. reduzierende, unter 100° sd. Fl. u. andere Substanzen, die noch näher untersucht werden sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 679—84. Zürich. 19/3.) BODLÄNDER.

G. Pulvermacher, *Über einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids und Umsetzungsprodukte derselben* (vergleiche Seite 149). Die 4-Alkylthiosemicarbazide der Phenylreihe, $\underset{(3)}{CS}<\begin{matrix}\overset{(4)}{NHR}\\\underset{(2)}{NH}.\underset{(1)}{NH_2}\end{matrix}$, reagieren mit Ameisensäure unter Abspaltung von

$2H_2O$ und Bildung ringförmig konstituierter Basen; die der Methyl- und Allylreihe bilden zunächst Formylverbb., $CS<^{NHR}_{NH.NH.CHO}$, welch' letztere durch Acetylchlorid H_2O unter Bildung von Salzen ringförmig konstituierter Basen verlieren. Durch Acetylchlorid allein gehen alle diese Thiosemicarbazide sofort in die salzsauren Salze der homologen Basen über. Von den für diese Basen möglichen Formeln schließt



Vf. die Formeln II. und III. bestimmt aus und bevorzugt Formel IV.; denn durch Anlagerung von Jodmethyl und darauf folgende Spaltung wird stets Methylamin u. nie Methylmerkaptan oder Methylanilin erhalten, ferner deutet die Entstehung von Mononitroso- und Monoacetylderivaten auf die Anwesenheit einer Imidgruppe, endlich wird der Schwefel weder durch Quecksilberoxyd, noch durch Oxydationsmittel herausgenommen, und auch das Molekül weder durch Alkali, noch durch HCl, noch durch Zinn und HCl verändert. Diese Basen leiten sich demnach vom *Thiobiazol* von M. Freund ab und sind als *Alkylimidothiobiazoline*, ihre Methylderivate als *Alkylimido-n-methylthiobiazoline* zu bezeichnen.

Aus Phenylsenföl u. Hydrazinhydrat entsteht *4-Phenylthiosemicarbazid*, F. 140°, prismatische Stäbchen aus Chlf., l. in sd. W. und A., unl. in Ä. und Lg., wl. in Bzl., unl. in kalten Alkalien und Säuren. Mit Benzaldehyd entsteht aus diesem Semicarbazid die Benzalverb. $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.N:CH.C_6H_5}$, F. 191°, mit Salicylaldehyd die Salicylalverb., F. 183°, analog die Cinnamylidenverb., F. 175—176°, und die m-Nitrobenzalverb., F. 193—194°. Beim Erhitzen des Thiosemicarbazids mit Ameisensäure entsteht *Phenylimidothiobiazolin*, F. 173°, unl. in W. und Ä., ll. in A. und Methylalkohol, dessen salzsaures Salz Blättchen bildet, dessen Nitrosoderivat bei 80 bis 81° schm. und die Liebermann'sche Rk. giebt, dessen Acetylderivat, F. 142°, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt wird. Durch Einw. von Jodmethyl bei 100° wird das Thiobiazolin in ein jodwasserstoffsaures Salz, F. 203—204°, übergeführt, aus welchem Alkalien *Phenylimido-n-methylthiobiazolin*, F. 258°, gelbe Platten aus W., in Freiheit setzen. Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Thiosemicarbazid entsteht ein salzsaures Salz, aus welchem Soda *Phenylimido-c-methylthiobiazolin*, $H_2C.\overset{N-NH}{\ddot{C}.S.\dot{C}}:N.C_6H_5$, F. 193—194°, frei macht. Das Chlorhydrat dieser Base schm. bei 190—191°, das Nitrosoderivat bei 114—115°, das Acetylderivat bei 148°, das durch Methylierung daraus abgeleitete Phenylimido-c-methyl-n-methylthiobiazolin bei 193 bis 194° und dessen Jodhydrat bei 198°. Benzoylchlorid reagiert auf das Thiosemicarbazid und Bildung zweier Substanzen, F. 281° und F. 200° von anscheinend derselben Zus., von denen keine basische, die höher schm. schwach saure Eigenschaften besitzt. — Methylsenföl und Hydrazinhydrat geben *4-Methylthiosemicarbazid*. F. 137 bis 138°, dessen Benzalverb. bei 160° schmilzt. Durch Erhitzen mit Ameisensäure entsteht die Formylverb. $CS<^{NH.CH_3}_{NH.NH.CHO}$, F. 167—168°, welcher durch Acetylchlorid W. entzogen wird unter Bildung von *Methylimidothiobiazolin*, F. 65—66°, dessen Chlorhydrat bei 245° schm. Die Nitrosoverb. ist flüchtig; das Methylderivat krystallisiert schwierig, sein Jodhydrat schm. bei 232—233°. Mit Acetylchlorid entsteht aus diesem Thiosemicarbazid *Methylimido-c-methylthiobiazolin*, F. 112°, dessen Chlorhydrat bei 112°, dessen Nitrosoverb. bei 56°, dessen n-Methylderivat bei 248 bis 249° schm. Das Jodhydrat der n-Methylverb. schm. bei 150—151°. — Aus Allyl-

senföl und Hydrazinhydrat entsteht (vgl. H. Hempel, Inaug.-Diss.) *4-Allylthiosemicarbazid*, F. 98—99°, dessen Benzalverb. bei 124—125°, dessen Salicylalverb. bei 149 bis 150°, dessen Cinnamylidenverb. bei 165—166°, dessen m-Nitrobenzalverb. bei 163°, dessen Formylverb. bei 128—129° schm. Aus der letztgenannten Verb. entsteht durch Abspaltung von Wasser *Allylimidothiobiazolin*, F. 73°, dessen Chlorhydrat bei 128—130°, dessen Acetylderivat bei 57° schm. Das Nitrosoderivat u. das n-Methylderivat sind flüssig, das Jodhydrat des letzteren schm. bei 176—177°. Mit Acetylchlorid entsteht aus dem Thiosemicarbazid *Allylimido-c-methylthiobiazolin*, dessen Chlorhydrat bei 172—173°, dessen Acetylderivat bei 77—78° schm. Die Nitrosoverb. ist flüssig, das Jodhydrat des n-Methylderivates schm. bei 115—116°. Benzoylchlorid verwandelt das Thiosemicarbazid in ein Benzoylderivat, F. 171°, welches durch Acetylchlorid W. verliert unter Bildung von *Allylimido-c-phenylthiobiazolin*, F. 115°, dessen Chlorhydrat bei 113°, dessen Acetylderivat bei 123—124°, und dessen Nitrosoverb. bei 95° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 613—30. 19/3. [26/2.] Berlin I. Univ.-Laborat.) Fromm.

A. Curatolo und **G. Persio**, *Synthese der Kresolcumarine*. Äquimolekulare Mengen von Natrium-, o-, m- und p-Kresolglykolat und Salicylaldehyd wurden mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt. In allen drei Fällen wurden zunächst stark braun gefärbte Fll. erhalten, aus denen durch weitere Reinigung die drei Kresolcumarine, $C_6H_4<\overset{O}{\underset{CH:C.OC_6H_4.CH_3}{\frown}}>CO$, in vollständig farblosen Krystallen erhalten wurden. *o-Kresolcumarin* bildet glimmerartig glänzende Flittern, die bei 100—101° schm., unl. in W., ll. in A. u. Ä., l. in k. Kalilsg., daraus durch Säuren unverändert fällbar. — *m-Kresolcumarin*, dem vorigen äußerlich ganz ähnlich, F. 106—107°. — *p-Kresolcumarin*, F. 113—114°, durch Kochen der Kresolcumarine mit Kali erhält man Kresol und Cumarsäure. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 45—48. 12/2. Neapel. Chem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

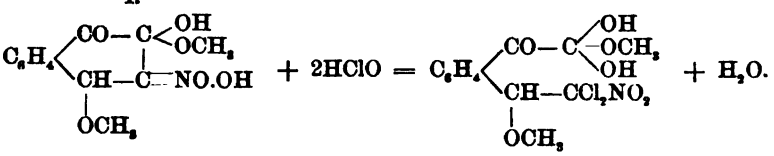
C. Willgerodt, *Über Naphtyljodidchloride und Monojodosonaphtaline*. Veranlaßt durch die Mitteilungen von A. Töhl (S. 418) veröffentlicht Vf. seine bei den Naphtyljodidchloriden gewonnenen Resultate. Das Sulfurylchlorid dient längst als Chlorierungsmittel für organische und anorganische Körper, so wurden mit diesem Mittel Ketone, Acetessigäther, Phosphor, Arsen und Antimon chloriert. — Flüssiges α-Naphtyljodid in Eg. chloriert, liefert *α-Naphtyljodidchlorid*, orangefarbige bis eigelbe Masse, welche sich sehr leicht zu einem Öle verändert, ohne daß bei dieser Zers. HCl oder Cl auftritt. Der Zersetzungspunkt des Jodidchlorides wurde verschieden bei 30°, 40° u. 45° beobachtet. β-Naphtyljodid unter Kühlung in Chlf. chloriert, liefert *β-Naphtyljodidchlorid*, gelbe Nadeln, welche sich bei 56—57° oder 60—61° umsetzten. Durch Behandlung mit NaOH gehen die Jodidchloride in die Jodosoverbb. über. *α-Jodosonaphtalin* wird nur aus vollständig chloriertem Jodidchlorid in Form weißer Flocken erhalten und ist auch dann noch nicht ganz rein. Als Umsetzungstemperaturen wurden beobachtet 85°, 92° und 125°. *β-Jodosonaphtalin* bildet eine amorphe, gelbgraue Masse, die bei 127—128° ohne Geräusch explodiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 590—93. 19/3. [21/2] Freiburg i. B.) Fromm.

Th. Zincke, I. *Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon*. (Zweite Mitteilung.) *Über eine Verbindung von Nitro-β-naphtochinon mit Methylalkohol* von **Th. Zincke** u. **O. Neumann**. Das Nitro-β-naphtochinon verbindet sich beim Erwärmen (Wasserbad) mit Methylalkohol (ca. fünffache Menge) leicht zu *Nitro-β-naphtochinondimethylat* (α-Methoxy-β-nitrodiketohydronaphtalinmethylat) (I.), $C_{12}H_{11}NO_6$ (F. 143° unter Aufschäumen und Rotfärbung; farblose, meistens tafelförmige Krystalle, wl. in Methylalkohol, l. in h. absol. A., Bzl., Chlf.), indem 2 Mol. Methylalkohol aufgenommen werden. Beim Kochen mit Eg. werden diese unter Rückbildung von Nitro-β-naphto-

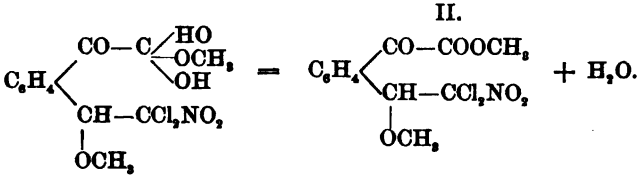
chinon wieder abgespalten; es liegt jedoch keine Molekülverb. mit Methylalkohol vor. Wie sich aus dem Verhalten des Methylats gegen Chlorkalk und gegen Chlor (s. u.) ergiebt, kommt demselben die Formel I. zu, indem das eine Mol. Methylalkohol sich wie bei dem Tetrachlordiketohydronaphtalin (**92**. I. 990) addierte, während sich das zweite unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung angelagert hat.

Bei der Einw. von Chlorkalklsg. auf das Methylat bei gewöhnlicher Temperatur (einige Stunden) resultieren ein Ester, nämlich o-Dichlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäuremethylester (II), $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$ (F. 90°, glasglänzende Prismen oder sternförmig gruppierte Nadeln aus Benzol-Benzin; ll. in Ä., A., Bzl.) und eine Säure, nämlich die o-Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure (III.), $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ (F. 187°; Z. gegen 200° unter Bildung eines gelben Öles; glasglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln oder wasserhelle Tafeln und Prismen aus Bzl. oder A.; ll. in h. A., Ä., Chlf., sehr beständig) nach den Gleichungen:

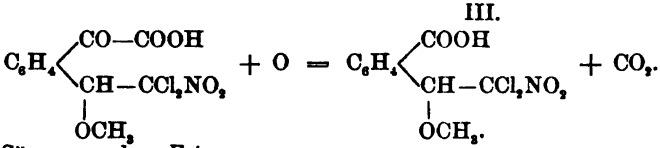
I.



II.



III.



Säure aus dem Ester.

Das Methylat nimmt also unter Abgabe von 2 Mol. W. 2HClO auf und geht in den Ester einer Säure $C_{11}H_9Cl_2NO_6$ über, welcher aber zum Teil sofort verseift wird; die freiwerdende Säure wird dann durch den Chlorkalk oxydiert und geht unter Abspaltung von Kohlensäure in die Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ über. Enthält die Chlorkalklsg. viel Kalkhydrat, so wird mehr des Esters verseift und dann oxydiert, als wenn der Chlorkalk frei von Kalkhydrat ist.

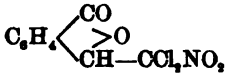
Derivate des Esters $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$: 1. Freie Säure, $C_{11}H_9Cl_2NO_6$ (F. 116°, wasserhelle Tafeln, ll. in Ä., Bzl., A.). — 2. Calciumsalz, weiſse Flocken. — 3. *Silbersalz*, körnig, krystallin. Nd.

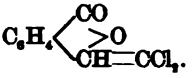
Durch Chromsäure oder Chlorkalk wird die Säure $C_{11}H_9Cl_2NO_6$ unter Abspaltung von CO_2 in die Säure (III. s. o.) $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ umgewandelt, welche auch aus dem Methylat erhalten wurde; durch Acetylchlorid erhält man unter Abspaltung von Methylalkohol u. Kohlenoxyd das Lakton (IV.).

Derivate der Säure (III.) $C_{10}H_9Cl_2NO_5$: 1. *Calciumsalz*, weiſse Prismen aus h. W. — 2. *Silbersalz*, $C_{10}H_8Cl_2NO_5Ag$, weiſser Nd., fast unl. in W. — 3. *Methylester*, $C_{10}H_8Cl_2NO_5(CH_3)$ (F. 89°, glasglänzende Prismen oder Tafeln aus Ä.-Benzin.

Die Säure III. wird durch Acetylchlorid und durch Schwefelsäure in einen indifferenten Körper, $C_9H_5Cl_2NO_4$ (F. 94°, weiſse Nadeln), unter Abspaltung von Methyl-

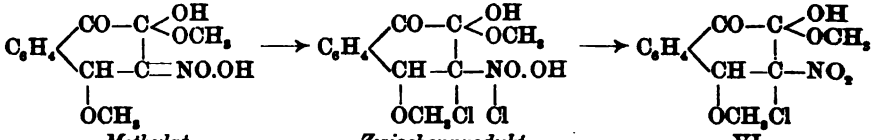
alkohol umgewandelt, welcher mit dem Lakton IV. und jenem Lakton identisch ist, welches ZINCKE und LATTEN aus dem Nitro-β-naphtochinon mittels Chlor und W., resp. mittels Chlorkalk erhielten. Dieses Lakton liefert mit Leichtigkeit unter Verlust von salpetriger Säure das Dichlormethylenphtalid (V.):

IV. 

V. 

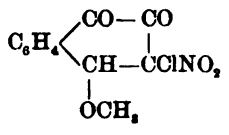
Das Lakton $C_9H_5Cl_2NO_4$ und die Methoxyverb. $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ gehen mittels HJ u. P bei 160—180° in *Homophtalsäure*, $C_6H_4(CO_2H)(CH_2.CO_2H)$ (F. 175° unter Abspaltung von W.; Prismen, wl. in Bzl., Ä.; l. in h. W.) über.

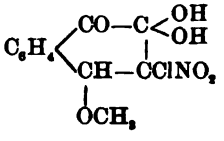
Die Einw. von Chlor auf das Methylat verläuft bei Ggw. von Chlf. sehr leicht und glatt unter Entstehung des Chlormethylats (VI.), $C_{12}H_{10}ClNO_6$ (F. 117—123°, farblose, glänzende Nadeln; ll. in Ä., h. A., h. Bzl.), indem 1 Atom H gegen Chlor ausgetauscht wird. Man kann hierbei direkte Substitution annehmen oder wahrscheinlicher zunächst eine Addition von 2Cl und darauf folgenden Austritt von einem Molekül HCl:

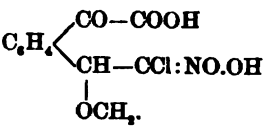


Methylat — *Zwischenprodukt* — VI.

Das Chlormethylat wird durch Erhitzen mit Salpetersäure (D. 1,4) oder Acetylchlorid, im letzteren Falle durch sekundäre Wasseraufnahme des primär entstandenen Körpers (VII.) in das *Hydrat* (VIII.), $C_{11}H_{10}ClNO_6$ (F. 137°, weiße Nadeln oder Prismen; ll. in Ä.-Bzl., Eg.) verwandelt. Letzteres geht beim Kochen mit Methylalkohol wieder in das ursprüngliche Chlormethylat (F. 117°) über und liefert durch Behandlung mit Alkali (Natronlauge) unter Spaltung die Monochlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure (IX.), $C_{11}H_{10}ClNO_6$ (F. 189° unter Gasentwickelung u. Gelbfärbung; wasserhelle Krystalle, ll. in Ä., Eg.).

VII. 

VIII. 

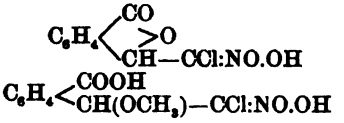
IX. 

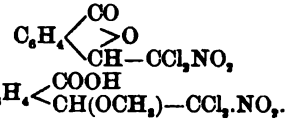
Der *Methylester* dieser Säure, $C_6H_4[CO.CO_2CH_3][CH(OCH_3)CCl:NOOH]$ (F. 100°, farblose, monokline Tafeln und Prismen aus Benzin-Bzl.) ist mit dem Chlormethylat isomer.

Bei der Oxydation spaltet die Säure (IX.) CO_2 ab, und es resultiert die Säure $C_6H_4(CO_2H)[CH(OCH_3).CCl:NO.OH]$, welche mit einer von ZINCKE u. LATTEN dargestellten Säure identisch ist u. mit Chlorkalk in die Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ (s. o. III.) übergeführt wird.

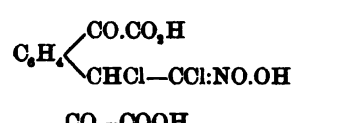
Mit Chlorkalk liefert das Chlormethylat (VI.) dieselben Prodd. wie das chlorfreie Methylat (s. o.).

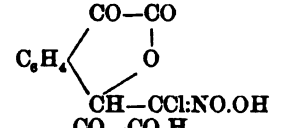
Die aus dem Nitro-β-naphtochinon, dessen Methylat und Chlormethylat dargestellten Verbb. können als Derivate der o-Äthylbenzoësäure und o-Äthylbenzoylcarbonsäure aufgefaßt werden. Von der o-Äthylbenzoësäure leiten sich ab:





Von der o-Äthylbenzoylcarbonsäure leiten sich ab:





Von diesen vier Verbb. bietet das Lakton besonderes Interesse, indem der aus demselben von ZINCKE und LATTEN dargestellte Ester $C_{13}H_{13}ClNO_6$ nicht mit dem Methylester obiger Säure (IX.) identisch ist. Auch läßt sich dieses Lakton nicht aus der Säure IX. mittels Acetylchlorid durch Abspaltung von Methylalkohol gewinnen, da hierbei nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{10}ClNO_6 + C_2H_3OCl = C_{11}H_9(C_2H_3O)NClO_6 + HCl$$

der indifferente Körper $C_{13}H_{12}NClO_7$ (F. 179°, glasglänzende Prismen aus h. Bzl.) entsteht, aus welchem die Säure rückgebildet werden kann. Ebenso nimmt der Ester der Methoxyverb. dieser Reihe Acetyl auf. Die Dichlorverb. dieser Reihe, die Säure $C_6H_4[CO.CO_2H][CH(OCH_3).CCl_2NO_2]$ giebt mit Acetylchlorid das Lakton (IV. s. o.).

Die Additionsfähigkeit der Homologen des Methylalkohols ist eine sehr geringe. Mit Äthylalkohol entsteht ein wenig charakteristisches und leicht zersetzliches Additionsprod. Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol gaben keine Additionsprodd.

Da Monochlor- und Dichlor-β-naphtochinon mit Methylalkohol keine Methylate geben, so scheint die Nitrogruppe die Additionsfähigkeit zu bedingen. (LIEBIG's Ann. **278**. 173—207. 10/2. [22/12. 93.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Jungfleisch und **E. Léger**, *Cinchonifin*. Dieses Isomere des Cinchonins haben Vff. vor mehreren Jahren durch Erhitzen von Cinchonin auf 120° mit Schwefelsäure erhalten, die mit ihrem Gewicht W. vermischt war. Seitdem ist das Cinchonifin mehrfach von anderen Autoren mit dem Cinchonin verwechselt worden, was allerdings um so leichter möglich war, als sich bei der erwähnten Rk. auch noch zahlreiche andere Alkaloide bilden. Das Cinchonifin findet sich in demjenigen Teile derselben, der von Ä. nicht gelöst wird, und in diesem Teile wieder in demjenigen, der in 50%igem A. unl. ist. Aus sd., starkem A. krystallisiert das Cinchonifin in farblosen, glänzenden, wasserfreien Nadeln, die in starkem A. und Chlf. in der Kälte wl. sind, u. sich in alkoholhaltigem Chlf. l., F. 273,6°, bei stärkerem Erhitzen teilweise flüchtig. Die Verb. ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +201{,}4°$, in alkoh. Lsg. 0,75 g in 100 ccm A., t = 17°. Die Drehung nimmt mit der Konzentration zu. In 1%iger Lsg. in HCl-haltigem W. mit 2HCl ist $[\alpha]_D = +228{,}9°$, mit 4HCl +226,3°, in 1,5%iger Lsg. mit 2HCl ist $[\alpha]_D = +225{,}13°$. Das Cinchonifin bläut Lackmus, rötet aber Phenolphtaleïn nicht. Es ist eine zweisäurige Base, deren Salze im allgemeinen in W. ll. und krystallisiert sind. Auch die Alkylderivate des Cinchonifins krystallisieren gut. (C. r. **118**. 536—38. [5/3.*].) SACHSSE.

O. Schmiedeberg, *Über das Ferratin und seine diätetische und therapeutische Anwendung*. Die salzartigen Eisenverbb. der Albuminsäure werden wie andere Eisenverbb. durch Schwefelammonium in alkal. Lsg. sofort schwarz gefärbt. Bleiben solche alkal. Eisenalbuminatlsgg. einige Zeit stehen, oder werden sie kurze Zeit erhitzt, so

werden sie durch Schwefelammonium nicht mehr sofort, sondern erst nach einiger Zeit schwarz gefärbt. Dieselben enthalten nunmehr das Eisen in organischer Bindung als *Ferrialbuminsäure*, welche durch verd. Säuren als flockige braune Masse, ll. in Alkalien, gefällt wird. Aus Eieralbumin und Eisen entsteht ebenso in ammoniakalischer Lsg. *Ferrialbumin*, welches verschieden von der Ferrialbuminsäure beim Erhitzen der möglichst neutralen Lsg. gerinnt. Eisenverbb., welche nicht sofort mit Schwefelammonium schwarz werden, entstehen aus einer Reihe organischer Verbb., welche Hydroxyle enthalten und von Alkalien nicht zers. werden, z. B. aus Weinsäure, Citronensäure, Mannit und Glycerin. — BUNGE hat aus dem Dotter der Hühnereier *Hämatogen*, eine Eiweifsverb., welche Eisen in organischer Bindung enthält, isoliert. Vf. isolierte und studierte in Gemeinschaft mit PIO MARFORI eine solche Eisenverb. aus Schweinelebern. Durch einige Minuten langes Auskochen der zerhackten Schweinelebern mit W., Filtrieren, Erkaltenlassen und Ansäuern des Filtrates mit verd. Weinsäurelsg. erhält man das *Ferratin*, eine Ferrialbuminsäure mit 6% Eisen, deren künstliche Darst. auf dem oben angedeuteten Wege nicht ohne Schwierigkeiten gelungen ist. Das Ferratin ist diejenige Eisenverb., welche mit der Nahrung aufgenommen und resorbiert wird. Das in der Leber abgelagerte Ferratin ist das Reserveeisen für die Blutbildung, da sein Verschwinden aus der Leber bei Eisenmangel und Blutentziehung nachgewiesen werden kann. Die Eisensalze werden meist schlecht vertragen, das Ferratin dagegen wirkt bei längerem Nehmen weder auf den Darm, noch auf die Nieren schädlich, auch bei direkten Injektionen in das Blut werden viel gröfsere Mengen von Eisen in Form von Ferratin als in Form von Eisensalzen ertragen. Nach diesen Erfahrungen wird das Ferratin als Nährmittel und in dem Sinne wie die bisher gebräuchlichen Eisenpräparate als Arzneimittel empfohlen und von der Firma C. F. BÖHRINGER & Söhne in Waldhof bei Mannheim in den Handel gebracht. (Arch. exp. Phathol. u. Pharmak. **33**. 101—16.; Pharm. Centr.-H. **15**. 148—52. 15/3. Strafsburg. Lab f. exp. Pharmakol.) FROMM.

J. Bertram und **E. Gildemeister**, *Zur Kenntnis des Rosenöles*. Veranlafst durch die Angabe von MONNET und BARBIER, dafs im französischen Geraniumöl beträchtliche Mengen von *Rhodinol* enthalten sein sollen, und durch die schlechte Übereinstimmung, welche die physikalischen Eigenschaften des Rhodinols, bezw. Roseols nach den Angaben der verschiedenen Autoren zeigen, haben Vff. festgestellt, dafs die verschiedenen Geraniumöle des Handels nur *Geraniol* neben geringen Mengen einer minzenartig riechenden Substanz, aber kein Rhodinol enthalten. Ebenso enthalten die flüssigen Anteile des türkischen (bulgarischen) Rosenöles u. des deutschen Rosenöles gleichfalls erhebliche Quantitäten *Geraniol*, dessen Identität mit dem Geraniol aus Palmarossaöl, aus afrikanischem Geraniumöl, aus Citronellöl festgestellt wird. Auch der von BARBIER durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Linalool u. darauf folgende Verseifung erhaltene A. *Licarhodol* ist nach Vff. nichts anderes als Geraniol. Die Identifizierung des Geraniols geschieht in allen Fällen durch Überführung in die von JACOBSEN beschriebene feste Chlorcalciumverb., Abscheidung des Geraniols aus denselben durch W., Bestimmung des K., D. und des Brechungsindex. Das *Geranylacetat*, K_{16}. 127,8—129,2°, D^{15}. 0,9174°, Brechungsindex bei 15° n_D 1,4628 wurde beim türkischen Rosenöl zur annähernden quantitativen Bestimmung des Geraniolgehaltes benutzt u. ergab 90,4% Geraniol in den flüssigen Anteilen, vorausgesetzt, dafs die honigartig riechende Substanz, die im Verein mit dem Geraniol den Rosengeruch hervorbringt, nicht auch alkoh. Natur ist. Auch das deutsche Rosenöl scheint in der Hauptsache aus Geraniol zu bestehen. Die honigartig riechende Substanz ist nur in geringen Mengen vorhanden u. möglicherweise bei den verschiedenen Rosensorten verschieden. Das Rosenölstearopten, welches MARKOWNIKOFF u. REFORMATZKY für einen einheitlichen KW-stoff, $C_{16}H_{34}$, ansehen, ist nach Vff. ein Gemenge,

aus welchem sie zwei KW-stoffe, F. 22° und F. 40—41°, abscheiden konnten. (J. pr. Chem. **49**. 185—96. 22/2. Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.) FROMM.

Theodor am Ende, *Beitrag zur Kenntnis des Poleyöles.* Den Hauptbestandteil des Poleyöles bildet das Keton $C_{10}H_{16}O$, das *Pulegon*. Aufser dem oximartigen Körper, F. 157°, den BECKMANN bei der Einw. von Hydroxylamin auf Pulegon erhalten hat, erhält man das normale *Pulegonoxim*, F. 118—119°, aus Ä., wenn zu einer sd. Lg. von 10 g Pulegon in der fünffachen Menge A., eine heifse Lsg. von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm W. und gleich darauf eine warme Lsg. von KOH in W. (1 : 1) zugesetzt wird. Das Pulegonoxim wird durch verd. Säuren nicht zu Nitrilen, sondern zu Pulegon gespalten, auch bei der Einw. von P_2O_5 und PCl_5 wird diesem Oxim nicht Wasser entzogen, man erhält es unverändert zurück. Neben dem festen Pulegonoxim entsteht ein flüssiger Anteil, welcher zum gröfsten Teil noch aus festem Oxim besteht. Das feste Pulegonoxim wird durch Natrium und A. zu *Pulegonamin*, F. 49—50°, dessen Oxalat gegen 109—110° schm., reduziert. Das flüssige Pulegonoxim wird bei dieser Reduktion in ein Gemenge des Pulegonamins, F. 49—50°, K. 205—210°, und eines Amins, K. 205—210°, verwandelt, welches durch die Löslichkeit der Oxalate in seine Bestandteile zerlegt wird. Durch Zers. des Pulegonoxims mit verd. H_2SO_4 wird ganz *reines Pulegon*, K. 220—225°, Brechungsindex bei 21° n_D 1,479 74, D^{20}. 0,933°, erhalten. Bei der Behandlung des Poleyöles mit Ammoniumformiat hatte schon WALLACH zwei Basen, K. 160—170° und K. 250°, gewonnen. Vf. gewinnt dieselben Basen bei der Einw. von Ammoniumformiat auf Pulegon. Das Reaktionsprodukt wird von einem Pulegon enthaltenden Anteil durch Dest. mit Dampf befreit. Der Rückstand mit alkoh. KOH verseift und abermals mit Dampf destilliert. Mit den Alkoholdämpfen geht zuerst die niedrig siedende Base, K. 150—151°, $C_7H_{13}NH_2$ über, welche durch Überführung in einen Harnstoff, F. 173°, als *Heptylenamin* charakterisiert wird. Nach dieser Base geht mit den Wasserdämpfen die hochsiedende Base $(C_7H_{13})_2NH$, K. 275°, über. Diese Base erstarrt in einer Kältemischung und wird als die zum Heptylamin gehörige sekundäre Base mit zwei gleichen Alkylen angesprochen. Durch die Resultate dieser Arbeit und die früheren über das Pulegon gesammelten Erfahrungen kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die 3 Formeln BECKMANN's, sowie die Formel von BARBIER für das Pulegon nicht zutreffend sein dürften. Die Formel von SEMMLER entspricht besser dem beobachteten Verhalten des Pulegons, bringt indessen die optische Aktivität desselben nicht in gewöhnlicher Weise zum Ausdruck. (Sep. v. Vf. 1—39. Inaug. Diss. 1/2. Göttingen.) FROMM.

Analytische Chemie.

A. P. Aitken, *Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit und des Öles in Leinkuchen und anderen Futterstoffen.* Zur *Bestimmung des Wassergehaltes* empfiehlt der Vf. den Apparat Fig. 71. In die Kupferröhre *a* tritt bei *d* ein Strom Leuchtgas ein, der vorher durch Natronkalk und Chlorcalcium gereinigt worden ist. Das in dem oberen Rohre *a* vorgewärmte Leuchtgas geht durch *c* in das untere Rohr *b*, in welchem sich auf einem ausziehbaren Blech *l* die mit den Proben beschickten Aluminiumschiffchen *m* befinden; durch *g* geht das Gas zu dem Bunsenbrenner *h*, welcher dazu dient, das Gefäfs *A* mit dem Dampf kochenden W. zu erfüllen. Zu diesem Zwecke ist das Reservoir *i* bis zu dem Wasserspiegel *o* gefüllt und steht vermittels des Kniestückes *n* mit dem gröfseren Wasservorrat in *B* in Verbindung. *B* wirkt nach Art einer MARIOTTE'schen Flasche, indem das untere Gefäfs *p* durch das Rohr *u* mit dem oberen Gefäfs *t* u. durch *v* mit der Atmosphäre in Verb. steht. Sobald der Spiegel in *i* unter die Marke *o* gesunken ist, wird das untere Ende des Rohres *s* frei, Luft tritt durch *s* in den Luftraum *t*, und eine ent-

sprechende Menge W. fließt durch das Rohr *u* in das untere Bassin. Mit Hilfe dieses Trockenschrankes wird erreicht, daß ein Strom trockenen vorgewärmten Gases von der genauen Temperatur des sd. Wasserdampfes über die Proben streicht und diese schnell trocknet, ohne das durch Oxydation des Öles das Gewicht der Proben zunehmen kann.

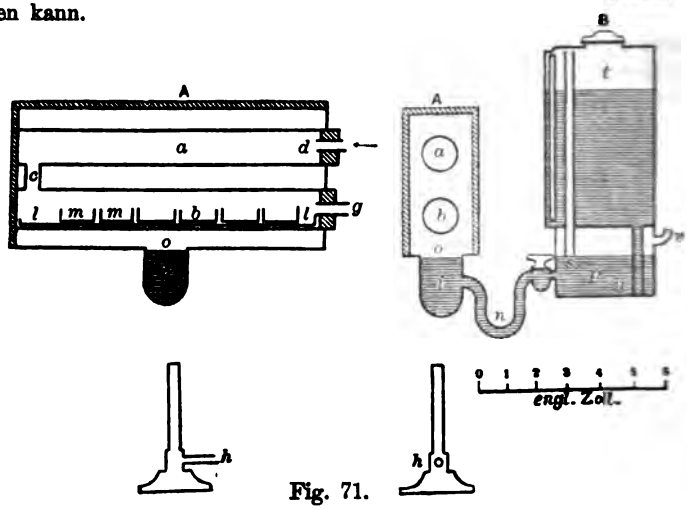


Fig. 71.

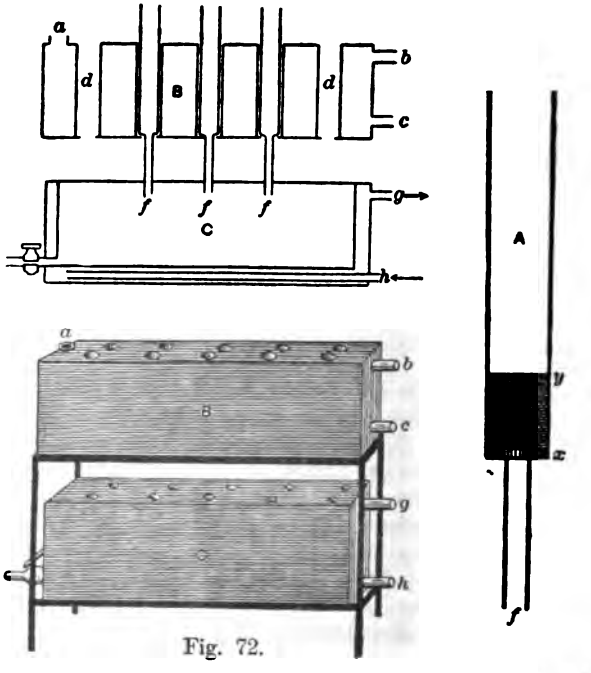


Fig. 72.

Zur *Bestimmung des Öles* bringt man die wasserfreien Proben in Röhren *A* von der Form wie in Fig. 72. *A* wird unten durch eine lose eingeschobene Platte aus Drahtnetz *x* abgeschlossen, darüber kommen zwei Schichten Filtrierpapier, darauf

die getrocknete, gewogene Probe u. wieder Filtrierpapier. Man bringt die Röhrchen *A* in die Öffnungen *d* die durch den Kasten *B* hindurch gehen. Die Enden *f* der Röhren *A* dringen in die entsprechenden Öffnungen des unteren Kastens *C*. Man gießt durch *a* in den Kasten *B* h. W. oder läßt dieses durch den Kasten zirkulieren, indem es bei *b* ein- und bei *c* austritt. Auf die Proben in *A* gießt man Ä., verschließt die oberen Öffnungen der Röhren *A* mit einem Stopfen und bewirkt hierdurch, daß durch den Dampfdruck des Ä. dieser durch die Proben hindurchgepreßt wird und bei *f* ausläuft. Dies wird etwa 10-mal wiederholt. Man kann den Ä., der aus jedem Röhrchen ausfließt, in geeigneten Gefäßen, die sich in *C* befinden, getrennt auffangen u. zur direkten Ölbestimmung verwenden oder ihn in einem gemeinsamen Sammelgefäße auffangen und den Ölgehalt durch den Gewichtsverlust der Proben bestimmen. Zu letzterem Zwecke drückt man durch einen Glasstab von *f* aus den gesamten Inhalt der Röhrchen *A* in eine tarierte Schale, entfernt Drahtnetz u. Filter, reinigt dieselben mechanisch von anhängenden Resten der Probe und wägt letztere nach kurzem Trocknen bei 100°. In einer Stunde kann man den Fettgehalt von zehn gleichzeitig in *B* eingesetzten Proben mit großer Genauigkeit bestimmen. Den Verlust an Äther kann man einschränken, wenn man den unteren Kasten *C* mit doppelten Wänden versieht, zwischen welche ein bei *g* ein- und bei *h* austretender Strom k. W. hindurchgeht. (The Worlds Congreſs of Chemists. Chicago [22/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **16**. 114—22. Februar.) BODLÄNDER.

P. Guichard, *Automatische Universalbürette*. Eine Flasche mit breitem Boden, welche die Normallösung enthält, ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel versehen; die eine Bohrung hält einen Kautschukballon, mittels dessen man die Flüssigkeit in die Bürette drückt. Jeder in letztere eintretende Überschuß der Normallösung fließt so lange in die Flasche zurück, bis das Flüssigkeitsniveau den O-Punkt der Bürettenteilung erreicht hat. Nach vollendeter Titrierung dreht man das dritte im Kautschukstopfen der Flasche befindliche Rohr unter den Ausfluß der Bürette, entfernt den Kautschukballon, öffnet den Bürettenhahn u. läßt die nicht gebrauchte Lsg. in die Flasche zurückfließen. Die Bürette trägt zwei Graduierungen; eine hydrotimetrische, BOUDET-Grade anzeigende, und eine Teilung in Kubikzentimetern. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 156—57. 15/2. [6/12.* 93.] Pharm. Ges.)

PROSKAUER.

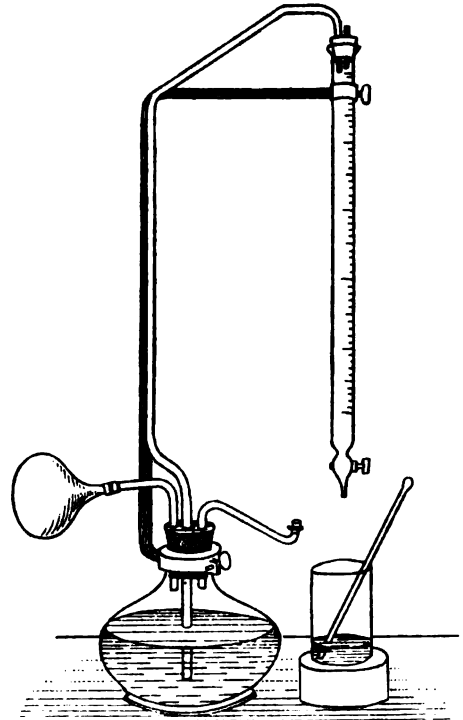


Fig. 73.

Matteo Spica, *Nachweis von Jodaten in Alkalijodiden.* Die italienische Pharmakopöe schreibt zur Erkennung von Jodaten im Jodkalium vor, dafs die wss. Lsg. mit verd. Säuren nicht gelb werden und Stärkekleister nicht blau färben dürfe. Die erste Forderung beruht auf der bekannten Gleichung:

$$KJO_3 + 5KJ + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 3H_2O + 3J_2.$$

Vf. hebt nun die Umstände hervor, die hier auch bei reinem Jodkalium zu Täuschungen Veranlassung geben können. Die Zers. von KJ durch Luft und Licht und Kohlensäure, Verunreinigungen, die in der Schwefelsäure enthalten sein können, die Zers., welche die aus reinem KJ freiwerdende HJ mit der Schwefelsäure zu SO_2 u. freiem Jod erfahren kann etc. Aus diesen Gründen schlägt Vf. nun eine andere Prüfungsmethode vor. Bariumjodat, $Ba(JO_3)_2H_2O$, ist ein in 1736 Teilen W. von 15° l. Salz, das in verd. Säuren auch wl., in konz. Säuren ll. ist. Jodbarium ist dagegen ll. in W. und Salzlsgg. Versetzt man daher eine Lsg. von Jodkalium, die jodathaltig ist, mit einem Tropfen einer normalen Lsg. von Chlorbarium, so erfolgt eine Trübung. In einer Lsg. von 10 g KJ in 50 ccm W. erfolgte die Trübung noch bei 0,0002 g Jodat, so dafs man also in 100 g KJ noch 0,002 g Jodat nachweisen kann, eine Empfindlichkeit, die für die zu stellenden Anforderungen hinreichend ist. Dabei ist natürlich noch die Prüfung erforderlich, dafs die Trübung wirklich aus dem Ba-Jodat und nicht etwa aus Ba-Sulfat oder Carbonat besteht. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 91—95. 12/2.) SACHSSE.

C. E. Zay, *Bestimmung des organischen Stickstoffs nach der Methode von Stock.* STOCK wendet bekanntlich (**92**. II. 182. 547) zur Oxydation der organischen N-haltigen Substanz Schwefelsäure und Braunstein an und erspart dadurch seiner Angabe nach Zeit. Vf. hat die Methode von STOCK an Sesamkuchen, Ricinuskuchen, trockenem Blut, Eiweifs etc. geprüft. Die Resultate stimmten mit denen nach KJELDAHL überein, und die Methode hat allerdings den grofsen Vorzug, den Angriff der Schwefelsäure u. somit die Dauer der Operation abzukürzen. (Staz. sperim. agric. ital. **26**. 22—31. Januar.) SACHSSE.

Louis Ilosvay de Nagy Ilosva, *Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und Salpetersäure durch das Kolorimeter.* 1. Ammoniak. Vf. wendet das Kolorimeter von WOLFF an. Die Intensität der Färbung, die man mit dem NESSLER'schen Reagens erreichen kann, hängt von seiner Qualität ab, namentlich scheint die Abwesenheit von Chloriden eine Ursache stärkerer Färbung. Vf. bereitet die Lsg. auf folgende Art: 2 g KJ werden in 5 ccm W. gelöst, und dazu unter gelinder Erwärmung 3 g HgJ_2 gesetzt. Sobald die Lsg. vollständig kalt ist, setzt man noch 3 g HgJ_2 u. 20 ccm W. zu, wartet, bis sich alles abgesetzt hat, u. filtriert. Dem Filtrate setzt man pro 20 ccm 30 ccm einer 20%igen Kalilsg. zu. Da das Kolorimeter von WOLFF 110 ccm Lsg. faſst, wendet Vf. auch diese Menge an und setzt 1 ccm des NESSLER'schen Reagens hinzu. Es ist nicht gut, Lsgg. zu benutzen, die mehr als 0,1 mg NH_3 auf 110 ccm enthalten, und man muſs daher diese Lsgg. verdünnen. — 2. Salpetrige Säure. Unter allen Methoden bezeichnet Vf. die von TROMMSDORFF als die empfehlenswerteste. Derselbe bespricht aufserdem in ausführlicher Weise die Benutzung von m-Phenylendiamin (PREUSSE und TIEMANN) und die Verwendung des GRIESS'schen Reagens. — 3. Salpetersäure und salpetrige Säure. Die Salpetersäure kann nur nach Reduktion zu Ammoniak bestimmt werden. Vf. bespricht namentlich die Reduktionsmethode von ULSCH (**91**. I. 806) und betont die Notwendigkeit, dabei reines Eisen zu verwenden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 216—26. 5/3.) SACHSSE.

E. Geissler, *Direktes Titrieren der Phosphorsäure.* Ebenso wie Natriumphosphat (vgl. S. 226) läſst sich auch freie Phosphorsäure bei Anwendung von Phenolphtalein

als Indikator direkt titrieren. Na_2HPO_4 rötet Phenolphtaleïn nicht, wohl aber Na_3PO_4. (Pharm. Centr.-H. **15**. 145. 15/3.) FROMM.

P. Jannasch, *Über die Aufschließung von Silikaten unter Druck durch konzentrierte Salzsäure.* Vf. hat die Aufschließbarkeit von Silikaten unter Druck durch konz. Salzsäure (**91**. I. 552 u. **92**. I. 180) einem weiteren Studium unterworfen, und hat sich für diesen Zweck der gewalzten MANNESMANN'schen Eisenbomben bedient, bei gleichzeitiger Verwertung des von C. ULLMANN zuerst angewandten Äther-Aufsendruckes und Benutzung einer von Dr. WALZ in Heidelberg konstruierten Kühlvorrichtung für die als Rohrverschluß dienende Bleidichtung. Unter solchen Versuchsbedingungen konnte das zugeschmolzene, den Platincylinder enthaltende Kaliglasrohr bis auf 400° sicher u. ungefährlich im GATTERMANN'schen Röhrenofen erhitzt werden. (Z. anorg. Ch. **6**. 72. 21/2. [2/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Denigès, *Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Bei der Methode von HAYCRAFT behandelt man bekanntlich den Harn mit ammoniakalischem Silber in Ggw. von Na-Dicarbonat oder eines Mg-Salzes, filtriert, wäscht aus, l. den Nd. in verd. Salpetersäure und bestimmt das Silber der Lsg. Vf. hat auf diese Methode sein kürzlich (S. 354) beschriebenes Verfahren angewandt, das auf der Bildung des Kaliumsilbercyanids in ammoniakalischer Lsg. und der Benutzung von Jodkalium als Indikator beruht. Man braucht dazu folgende Lsgg.: A. Man bringt in einen Literkolben 150 g Salmiak, 100 g Chlormagnesium und füllt zu drei Viertel mit Ammoniak auf. Man verschließt den Kolben und erwärmt im Wasserbade auf 25—30°. Nachdem man einige Minuten umgeschüttelt, u. die Salze fast gelöst sind, giebt man Ammoniak bis zur Marke zu, schüttelt um u. filtriert. Nach der Abkühlung auf 15° vermischt man 250 ccm von dieser Fl. mit dem gleichen Vol. ein Zehntel normaler Ag-Lsg. (17 g pro Liter). Diese ammoniakalische Magnesia-Silberlsg. ist also $^1/_{20}$-normal und hält sich namentlich in gelben Flaschen gut. B. Man l. 10 g KCy in etwa $^1/_2$ l. W., setzt nach der Lsg. 10 ccm NH_3 zu und filtriert. Diese Lsg. ist von beinahe unbeschränkter Haltbarkeit. Um sie $^1/_{10}$-normal zu machen, setzt man zu 20 ccm derselben 100 ccm Wasser, 10 ccm NH_3, einige Tropfen KJ-Lösung oder einen kleinen Krystall dieses Salzes und giebt eine $^1/_{10}$-normale Ag-Lsg. bis zu einer schwachen, bleibenden Trübung hinzu. Nach dem Ausfall dieses Vers. verd. man die Lsg. B mit W., bis sie mit A äquivalent ist.

Zur Ausführung der Bestimmung nimmt man 100 ccm Harn und setzt 25 ccm der Lsg. A hinzu. Man schüttelt um und filtriert dann durch ein Faltenfilter. Von dem Filtrat nimmt man 100 ccm, entsprechend 80 ccm Harn, und setzt 20 ccm der Lsg. B, einige Tropfen einer 20%igen KJ-Lsg. (mit 2% Ammoniak alkal. gemacht, um sie farblos zu halten), und so lange $^1/_{10}$-normale Silberlsg. zu, bis eine bleibende Trübung erfolgt. Sei q die hierzu erforderliche Menge der Silberlsg., so läßt sich folgende Rechnung anstellen. Unter den angegebenen Umständen hat man eine Fl., die 80 ccm Harn und 20 ccm der $^1/_{20}$-normalen Silberlsg. A enthält, da man von ursprünglich 100 ccm Harn + 25 ccm Lsg. A nur 100 ccm aufgefangen hat, oder die 80 ccm Harn 10 ccm $^1/_{10}$-normale Silberlsg. und 10 ccm W. enthält. Von diesen 10 ccm Silberlsg. ist ein Teil x durch die Harnsäure gefällt, ein anderer Teil $10-x$ ist in Lsg. geblieben. Dieser zweite Teil ist der, der zu der Menge q des $^1/_{10}$-normalen Silbers gesetzt, 20 ccm der cyanhaltigen Lsg. sättigt, äquivalent mit 10 ccm $^1/_{10}$-normalen Silbers. Man hat also:

$$(10-x) + q = 10 \text{ woraus } x = q.$$

Dies ist die Menge der Silberlsg. ,die durch 80 ccm Harn gefällt wird, 1 l Harn würde also $q \cdot \frac{100}{8}$ fällen. Da nun 1 ccm $^1/_{10}$-normales Silber 0,0168 g Harnsäure

entspricht, so wird die Menge der Xanthin-Harnsäureverbb. in 1 l Harn durch $q \cdot \frac{100}{8} \cdot 0{,}0168 = q \cdot \frac{1{,}68}{8} = q \cdot 0{,}21$, als Harnsäure ausgedrückt. Man hat also, um pro Liter Harn die Menge der Xanthin-Harnsäureverbb. ausgedrückt als Harnsäure zu finden, die Anzahl Kubikzentimeter des salpetersauren Silbers, die bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung in 100 ccm Filtrat nötig sind, mit 0,21 zu multiplizieren.

Die Resultate sind sowohl bei normalen als bei pathologischen Harnen befriedigend. Nur die Harne mit alkal. Jodiden machen eine einfache Vorbereitung nötig. Da bei der Fällung von KJ durch Silbernitrat 6—10 Calorien mehr entwickelt werden als bei der Fällung der Chloride, so liefs sich erwarten, dafs in einem Gemisch von Jodiden und Chloriden die Jodide eher gefällt würden, und dafs es folglich möglich seine würde, diese Salze leicht zu entfernen, ohne einen Überschufs von Silbernitrat in den Harn zu bringen. Der Vers. hat dies bestätigt. Man nimmt 100 ccm des jodhaltigen Harns und setzt 1 ccm Salpetersäure und 20 ccm $^1/_{10}$-normales Silber zu. Diese Menge fällt 0,332 g KJ, d. h. 3,32 g pro Liter, ein Verhältnis, das niemals erreicht wird. Man setzt 5 ccm einer gesättigten NaCl-Lsg. zu, um das überschüssige Silber zu fällen, wenn der Harn nicht dazu hinreichend Chloride enthält, füllt mit W. auf 200 ccm auf u. filtriert. Von dem Filtrate nimmt man 100 ccm (entsprechend 50 ccm Harn) und verfährt weiter wie bei einem gewöhnlichen Harn, nur dafs man bei der Rechnung natürlich den Koeffizienten 0,42 statt 0,21 anwendet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 226—30. 5/3.) SACHSSE.

A. Robertson und **L. van Itallie**, *Die Ermittelung von Petroleum bei vermutlicher Brandstiftung.* Die zur Untera. vorliegenden gröfseren Gegenstände wurden in einem Destillierapparat mit W. übergossen, und der gröfste Teil der Fl., zuletzt mit Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampfe, abdestilliert. Kleinere Objekte dagegen wurden, falls sie nicht ölige oder harzartige Körper enthielten, direkt im SOXHLET-Apparat mit Ä. extrahiert. Im ersteren Falle wurde die Ölschicht im was. Destillat mit konz. H_2SO_4 gereinigt u. durch Geruch, Fluoreszenzerscheinung, Siedepunkt etc. identifiziert; im letzteren Falle war nach dem Abdunsten des Äthers meist eine Reinigung des öligen Rückstandes durch Dest. mit Wasserdampf oder durch abwechselnde Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Natronlauge erforderlich, um das Petroleum für seine Identifizierung geeignet zu machen. (Apoth.-Ztg. **19**. 181. 7/3. Rotterdam.) MEYER.

Fausto Sestini, *Prüfung der Thomasschlacke.* Vf. kritisiert die verschiedenen Prüfungsmethoden (vgl. z. B. S. 299), kommt aber zu dem Schlufs, dafs die Prüfung und die Beurteilung der Reinheit der Schlacke schwieriger ist, als man gewöhnlich annimmt. (Staz. sperim. agric. ital. **26**. 57—62. Januar.) SACHSSE.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Notizen über Schwefelsäurefabrikation in Amerika.* Die Schwefelsäurefabrikation entwickelt sich in Amerika in den letzten Jahren immer stärker. Als Rohmaterialien dienen einheimische Pyrite, sicilianischer Schwefel und spanische Kiese. Der Kammerbau weicht nicht wesentlich von dem in Europa üblichen ab. Plattentürme sind nach des Vfs. Vorschlägen eingerichtet, aber wegen des Darniederliegens des Handelsverkehrs noch nicht in Betrieb gesetzt. Die mechanischen Röstöfen von SPENCE fungieren nicht sehr vorteilhaft. P. J. FALDING baut die Ofenwände aus Hohlziegeln, so dafs zusammenhängende Kanäle gebildet werden, mit deren Hilfe man die Öfen kühl halten und die erhitzte Luft anderweitig verwenden

kann. Zur Zugbeförderung dienen mit gutem Erfolge Windflügel aus Hartblei oder verbleitem Holz mit eisernen Axen, die ohne Stopfbüchsen in ziemlich gut anschliefsenden einfachen Bleibüchsen laufen u. sich zwischen Gloverturm u. erster Kammer oder letzter Kammer und Gay-Lussac befinden. Der Betrieb kostet äufserst wenig, und auch für Europa ist die Einrichtung solcher künstlicher Zugbeförderung sehr zu empfehlen. Sehr gut wirkt der Heber (Fig. 74). Der kürzere Schenkel *c* endet in die Kugel *A*, die am Boden ein durch eine leichte Glaskugel *a* verschlossenes Austrittsröhrchen hat. Man bläst durch das Ansatzrohr *b* Luft ein, wodurch das Ventil *a* sich schliefst, und die Säure in *c* aufsteigt; sobald sie aus *d* austritt, hört man mit dem Einblasen in *b* auf, und der Heber bleibt im Gange, indem sich *a* hebt.

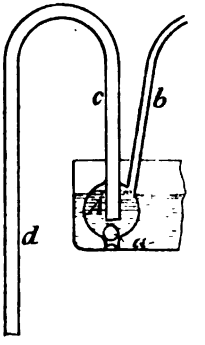


Fig. 74.

Zur Konzentration der H_2SO_4 dienen Platingefäfse für sich oder in Verb. mit Gufseisengefäfsen. Auch die Goldplatinkomposition von Heräus bewährt sich gut. Die *Konzentration in Eisengefäfsen* erfolgt nach dem Prinzip von Faure u. Kessler. Die Säure wird bis auf 93,5% in Platingefäfsen, bis auf 98% in Eisengefäfsen konzentriert. Sehr zweckmäfsig ist die Feuerung der Pfannen durch Erdöl, welches durch einen Dampfstrahl eingeblasen wird. Genau beschrieben und mit Zeichnungen erläutert wird die Anlage der Konzentrationsvorrichtung der California-Powder Works zu Pinole, Californien. Die in gufseisernen Pfannen konz. Säure fliefst in einen Schlammkasten, in welchen sich das Eisensulfat absetzt, und steigt von da wieder aufwärts und fliefst wasserhell und fast eisenfrei ab. Während der Arbeit entsteht am Boden der Pfanne ein Absatz von Ferrisulfat, der alle 14 Tage mit dem Meifsel unter Beihilfe von h. W. entfernt werden mufs. Es wird eine Säure von 97% gewonnen; man kann aber auch bis auf 94% herabgehen, ohne allzustarken Angriff auf das Eisen befürchten zu müssen. Eine Eisenpfanne hält 4—8 Monate und wird meist nicht durch Abnutzung, sondern durch Springen an den Stellen, wo sich dicke Krusten ansetzen, zerstört. Der Brennstoffverbrauch ist gröfser, als bei der Konzentration in Platingefäfsen. Auch die durch Denitrierung mittels Dampf aus Nitroglycerinabfallsäure auf 53° Bé. gebrachte Säure wird in derselben Fabrik konzentriert, indem man sie zuerst in die Schwefelsäurekammern laufen läfst und dann zuerst in Platin-, zuletzt in Gufseisengefäfsen konzentriert. Die Konzentration in Platingefäfsen allein wäre wegen der vielen Krusten, die sich aus der stark eisenhaltigen Säure absetzen, nicht möglich. Falding konzentriert die aus dem Gloverturm abfliefsende 60-grädige Säure auf 66° in einem zwischen die Pyritöfen und den Gloverturm eingeschalteten kleineren Turm, der das ganz heifse Gas aus den Öfen direkt empfängt. Hauptbedingung für das Gelingen dieser Konzentration ist die Beschaffung eines genügend widerstandsfähigen Futters des Turmes, das der Einw. sd. 66%ig. Säure widersteht. (Z. angew. Ch. 1894. 133—37. 1/3.) Bodländer.

Über den jetzigen Stand *der Aluminiumindustrie.* Der Aufsatz enthält Angaben über die zur Zeit bestehenden Aluminiumfabriken u. deren Produktion, sowie über die Verwendung des Aluminiums. Metallurgisch wird Aluminium beim Stahlfaçonguís angewandt als Ersatz und zur Unterstützung des Ferromangans und des Ferrosiliciums, sowie beim Entsilbern des Werkbleies nach Rössler u. Edelmann; auch beim Galvanisieren des Eisens ist ein Zusatz von Aluminium zum Zink vorteilhaft. Als Raffinationsmittel für Kupfer, Bronze und Messing hat Aluminium den

Phosphorzusatz noch nicht verdrängen können, auch nicht das Magnesium beim Nickelgufs, wahrscheinlich deshalb, weil sich bei der Schmelztemperatur dieser Metalle und Legierungen die Reduktionskraft des Aluminiums noch nicht geltend macht. (Chem.-Ztg. 1893. Nr. 93; Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 78.) BODLÄNDER.

G. Giorgis, *Der Scott'sche Cement.* Vor längeren Jahren (vgl. **71**. 727; **72**. 11) hat SCOTT einen neuen Cement vorgeschlagen, der durch Brennen eines Gemisches von Gips mit gebranntem Kalk erhalten wurde. Bezüglich der Mengenverhältnisse liefs SCOTT die Wahl zwischen einem Gemisch von 2 Mol. Ca-Sulfat mit ein, zwei oder drei Mol. Calciumoxyd. Vf. wählte zu seinen Verss., die er übrigens nur als vorläufige angesehen wissen will, ein Gemisch von 2 Mol. $CaSO_4$ mit 2 Mol. CaO. Beide Substanzen wurden bis zur teilweisen Schmelzung gebrannt, und diese Masse wurde dann teils u. Mk., teils chemisch untersucht. Das Pulver der M. wurde mit W. befeuchtet u. daraus ein kleiner Ziegel geformt, der nach 24 Stunden eine beträchtliche Härte zeigte und dann in W. getaucht wurde, wo er ca. einen Monat liegen blieb. Während dieser Zeit nahm seine Härte u. Konsistenz zu. Die mikroskopische Unters. der gebrannten M. führte zu keinem bestimmten Ergebnis. Vf. untersuchte ferner, wie sich eine übersättigte Lsg. hält, die man durch Schütteln eines SCOTT'schen Gemisches mit CO_2-freiem W. erhält. Aus der Lsg. wurden Krystalle erhalten, die nach ihrer allerdings sehr wenig von der normalen abweichenden Zus. als Krystalle eines basischen Ca-Sulfates angesehen werden könnten. Indes will Vf. noch keine Folgerungen ziehen. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 23—28. 12/2.) SACHSSE.

Orazio Rebufatt, *Analysen von Puzzolanerde.* Vf. teilt zunächst die Analysen zweier hydraulischer Mörtel mit, von denen der eine von den Überresten eines römischen Bauwerkes im Hafen von Pozzuoli in 11,5 m Meerestiefe entnommen, also ungefähr 2000 Jahre alt war, während der andere, etwa 20 Jahr alt, aus dem Hafen von Neapel stammte. Aus seinen analytischen Ergebnissen schliefst Vf., dafs der Cement aus Puzzolanerde ein an SiO_2- und Al_2O_3-reiches Silikat ist, dessen Zus. innerhalb der durch die Formel $5SiO_2.2$ oder $3Al_2O_3.1$ oder $2CaO + MgO.10H_2O$ gezogenen Grenzen liegt. Die Zus. des Cementes aus Puzzolanerde entfernt sich beträchtlich von der des Portlandcementes. Jener ist weit weniger basisch als der Portlandcement, woraus sich nach dem Vf. seine unbeschränkte Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser erklärt. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 28—33. 12/2.) SACHSSE.

G. Arends, *Technisch-wissenschaftliche Mitteilungen über Spiritus und einige Spirituspräparate.* Eine ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten neuen Fortschritte auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation; im Anschlufs hieran werden die Neuerungen in der Fabrikation von Äther, Chloräthyl, Collodium, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat behandelt und das Wichtigste aus der einschlägigen technischen und wissenschaftlichen Litteratur des letzten Jahres mitgeteilt und kritisch beleuchtet. (Pharm. Ztg. **39**. 19. 171—73; 21. 189—91. 7/3. u. 14/3.) MEYER.

A. Carpené, *Die angebliche Anwesenheit von Weinsäure in den Weinen.* Fügt man zu Lsgg. von äpfels., bernsteins., pektins., essigs., doppelt schwefels. oder doppelt phosphors. Kali freie Weinsäure, so entsteht so lange ein Nd. von Weinstein, bis alles Kali an Weins. gebunden ist. Es sind daher in natürlichen Weinen die oben genannten SS. in freiem Zustande neben weins. Salzen, nicht aber umgekehrt Weins. neben den Salzen vorhanden. Höchstens in künstlichen, petiotisierten Weinen könnte dies der Fall sein, und würde daher der Nachweis freier Weins. auf eine künstliche Bereitung deuten. (Selmi **4**. 13; Chem.-Ztg. Rep. **18**. 59. 10/3.) MUHLERT.

Knapp, *Die Lagerung bei geistigen Flüssigkeiten und Getränken.* Der so deutlich hervortretende Einfluss der Lagerung auf die Qualität der Produkte der Gärungsgewerbe, der Parfümerie und der Essigfabrikation läfst sich bisher wissenschaftlich

nicht verfolgen. Vf. macht in anregender Weise auf die einschlägigen Erscheinungen u. Erfahrungen aufmerksam. Der gemeinsame Zug, der die Vorgänge der Lagerung charakterisiert, ist eine sich sehr langsam vollziehende, keiner Energiezufuhr von aufsen bedürfende Reaktion, die zur Bildung von Verbindungen führt, welche wesentlich „aromatische" (im gemeinen Sinne des Wortes) sind und eine spezifische Wirkung auf die Organe des Geruchs, des Geschmacks und auf den Organismus überhaupt ausüben. Diese Reaktion verlangt gebieterisch völlige Ruhe u. kann sogar durch einigermafsen andauernde Bewegung vorübergehend oder ganz rückgängig gemacht werden. Diesen störenden Einfluſs der Bewegung auf das gelagerte Produkt nennt Vf. „völlig rätselhaft". Nach Ansicht des Referenten giebt die Natur der entstehenden Produkte immerhin gewisse Anhaltspunkte für die Beurteilung dieser interessanten Erscheinung. SCHMITT hat in seiner wertvollen Unters. über Kabinettsweine gezeigt, dafs die Bouquetstoffe der alten Weine neben aldehydartigen Körpern vorwiegend Ester und Estersäuren höherer Alkohole enthalten. Dürfte man nun annehmen, dafs bei dem Lagerungsprozesse eine stetig langsam fortschreitende Esterifikation stattfindet — die besten u. feinsten Weine haben die höchten Esterzahlen! — so wäre es auch wohl denkbar, dafs die höchst labilen Estersäuren, welche nach SCHMITT's Resultaten vorwiegend als „geschmackkorrigierende" im Weine zu fungieren scheinen, durch gewaltsame Bewegung u. Schüttelung der Fl., d. h. durch eine fortgesetzte innige Berührung mit W. rückwärts in Alkohol u. Säure „verseift werden" u. sich erst nach längerer Ruhezeit langsam wieder zurückbilden. (Naturw. Rundsch. **10**. 121—23. 10/3. Braunschweig.) MEYER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Nitrophenolen und Nitrophenoläthern.* o-Nitrophenole lassen sich in Ggw. von konz. Schwefelsäure mittels Formaldehyds in Diphenylmethanabkömmlinge überführen, u. zwar erhält man aus o-Nitrophenol mit Formaldehyd Dinitrodioxydiphenylmethan u. aus o-Nitrophenetol Dinitrodiäthoxydiphenylmethan. Das Dinitrodioxydiphenylmethan ist in heifsem absol. A., Ä., Bzl., Chlf., Essigäther, Methylalkohol und Aceton fast unlöslich; ziemlich löslich in Xylol, Amylalkohol, leicht löslich in Ätzalkalien. Der Körper schm. bei ungefähr 200° unter Zers. Das Dinitrodioxydiphenylmethan ist in A., Ä. und Methylalkohol schwer löslich, ziemlich löslich in Toluol oder Xylol. Es sintert bei 200° zusammen und schmilzt unscharf bei 210—215°. Die genannten Diphenylmethanabkömmlinge sollen zur Darst. von Triphenyl- u. Diphenylmethanfarbstoffen dienen. (Patentbl. **15**. 41. DRP. 72 490. 16/2. 93.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.* Nach den Angaben der Patentschrift No. 67 829 entsteht beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S mit Alkalien die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure. Dasselbe Produkt erhält man beim Erhitzen der α-Naphtylamindisulfosäure S mit starker Alkalilauge auf 200—280° in offenen oder geschlossenen Gefäfsen; es wird dabei nicht nur eine Sulfogruppe, sondern unter gleichzeitiger, reichlicher Entwickelung von Ammoniak auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. (Patentbl. **14**. 1176. DRP. 71836. 25/6. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von reinem p-Xylidin.* Die Methode, um vollkommen reines p-Xylidin aus einem Gemisch der Isomeren zu gewinnen, beruht auf der Beobachtung, dafs das p-Xylidin im Gegensatz zu seinen Isomeren eine sehr gut krystallisierende Benzylidenverb. liefert. Als Rohmaterial verwendet man bei dem vorliegenden Verf. zweckmäfsig das rohe p-Xylidin, wie es nach dem Verf. des Patentes No. 39 947 erhalten wird, da die Gegenwart von viel Benzyliden-m-xylidin die Krystallisation der p-Verb. sehr verlangsamt. Die durch Vermischen von p-Xylidin mit Benzaldebyd erhältliche Benzylidenverb. schmilzt bei 102—103° und krystallisiert aus A. in schwach gelb gefärbten Krystallen. Die Zers.

geschieht durch Kochen mit verd. Mineralsäure, worauf zunächst der Benzaldehyd u. dann, nach dem Übersättigen mit Alkali, das reine p-Xylidin vom F. 15° u. K. 213,5° abdestilliert wird. (Patentbl. **14**. 1198. DRP. 71969. 17/2. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung nitrierter Basen aus Benzylidenverbindungen primärer aromatischer Monamine.* Während die Nitrierung aromatischer Amine in Form ihrer Acetyl-, Benzoyl- etc. Derivate in der Regel weder glatt verläuft, noch zu einheitlichen Prodd. führt, geht die Nitrierung bei Verwendung der Benzylidenverbindungen leicht und ohne Harzbildung vor sich, und ohne daſs dabei isomere Nitroprodd. sich bilden. Die Benzylidenverbindungen lassen sich durch Erwärmen der primären Amine mit Benzaldehyd leicht darstellen und werden durch konz. Säuren gespalten; der Zerfall findet erst beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit W. statt. Die Darst. der Nitroamine geschieht demnach in der Weise, daſs man die in konz. Schwefelsäure gelöste Benzylidenverbindung mit Salpeter-Schwefelsäure bei etwa 10° versetzt, nach einiger Zeit mit W. verdünnt und aus der heiſs gewordenen Reaktionsmasse den Benzaldehyd mit Wasserdampf ab treibt. Es wurden auf diese Weise bis jetzt dargestellt: p-Nitranilin, o-Nitro-p-toluidin, Nitro-o-toluidin, Nitro-m-xylidin u. ein Nitro-o-anisidin. (Patentbl. **15**. 10. DRP. 72173. 26/11. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von amidierten Alizarinfarbstoffen durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivate.* Alizarinbordeau und seine Analogen, ferner die daraus durch weitere Oxydation erhaltenen Polyoxyanthrachinone, sowie Polyoxyanthrachinoline, endlich die bei der Einw. von Anthradichinonen auf Phenole u. Phenolcarbonsäuren entstehenden Prodd., also die Farbstoffe der Patente No. 46654, 47252, 60855, 62504, 64418, 66153 und 70234 werden durch Ammoniak in neue Farbstoffe übergeführt, in denen die Hydroxylreste zum Teil durch Amidreste ersetzt zu sein scheinen. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den Ausgangsprodd. durch die bedeutend rötere, bezw. gelbere Farbe ihrer Lsg. in konz. Schwefelsäure, durch den blaueren Ton ihrer Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, wie A. u. Eg., durch den blaueren, bezw. grüneren Ton der damit erzielten Färbungen, zum groſsen Teil auch durch die blauere, bezw. grünere Farbe ihrer alkalischen Lösungen. Viele der neueren Farbstoffe zeigen eine gewisse Löslichkeit in Barytwasser. Die Ausfärbungen derselben zeichnen sich sämtlich durch Echtheit aus. Das Verf. zu ihrer Darst. besteht darin, daſs man die Polyoxyanthrachinone mit Ammoniakflüssigkeit so lange stehen läſst, bezw. im Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der schwefelsauren Lsg. einer mit Säure erwärmten Probe keine weitere Änderung nach Rot, bezw. Gelb hin mehr zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so verdünnt man mit Wasser und fällt den Farbstoff mit Salz- oder Schwefelsäure aus. — Die Farben der schwefelsauren und der alk. Lsg., sowie die Nüancen der Färbungen auf thonerde- und chromgebeizter Wolle werden in einer Tabelle für 40 hierher gehörige Farbstoffe angegeben. (Patentbl. **14**. 1224. DRP. 72204. 16/4. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von $\beta_1\,\beta_2$-Naphtylendiaminmonosulfosäure.* Beim Behandeln von $\beta_1\,\beta_2$-Dioxynaphtalin bei 5° mit der vierfachen Menge monohydratischer Schwefelsäure entsteht eine Monosulfosäure der Konstitution $\beta_1\,\alpha_2\,\beta_2$. Erhitzt man diese Säure mit der vierfachen Menge 20%ig. Ammoniaks unter Zusatz von 1 Teil Chlorammonium 12 Stdn. auf 200°, so erfolgt die Umwandlung in die $\beta_1\,\beta_2$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure. Sie scheidet sich beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure als krystallin. Pulver vollständig ab. Die Salze besitzen eine groſse Krystallisationsfähigkeit. Mit salpetriger Säure entsteht eine schwer lösliche Tetrazoverb Die Säure soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **15**. 24. DRP. 72222. 7/1. 93.)

Charles Michael Higgins, in Firma **Chas. M. Higgins & Co.**, in Brooklyn, Staat New-York, V. St. A., *Darstellung einer Druck- und Stempelfarbe.* Man mischt Carbolsäure mit Ricinus- oder Cassiaöl und setzt die gewünschten Anilinfarbstoffe hinzu. Die in Ölen oder Fetten leicht lösliche Carbolsäure befördert die Lsg. der Farbstoffe in den Ölen, während andererseits durch diese die Flüchtigkeit der Carbolsäure ausgeglichen u. somit ein Eintrocknen der Druckfarbe verhindert wird. (Patentbl. **14**. 1198. DRP. 71912. 8/1. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 27. März 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 16. 18. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bakker, *Thermodynamische Betrachtungen über Molekulardruck.* Thermodynamisch ist der gewöhnliche (manometrisch gemessene) Druck bekanntlich als der partielle Differentialquotient der freien Energie, genommen nach dem Volum, zu definieren; Vf. zeigt nun, wie der Molekulardruck sich als der Differentialquotient der inneren Energie, ebenfalls genommen nach dem Volum, auffassen läfst, vorausgesetzt, dafs die Moleküle bei der Volumänderung keine Dissociation oder Association erleiden. Findet letzteres statt, ändert sich also gleichzeitig die innere Energie der Moleküle, so ist der entsprechende Differentialquotient des Unterschiedes von gesamter Energie und innerer Energie der Moleküle gleich dem Molekulardruck. Im übrigen ist der Inhalt der Abhandlung wesentlich mathematisch; Anwendungen auf die Erfahrung finden sich darin nicht vor. (Z. physik. Chem. **13**. 145—54. 20/2. Schildam.) NERNST.

F. Braun, *Über die kontinuierliche Elektrizitätsleitung durch Gase. (Mit drei Textfiguren.)* Vf. macht einige Mitteilungen über einige von ihm vor längerer Zeit ausgeführte, aber nicht publizierte Versuche, die im wesentlichen die Resultate von HEMPTINNE (**93**. II. 931) bestätigen. Bei sehr starker Erhitzung (über 1000°) zeigten sich einige Gase, wie NH_4Cl, CdJ_2 und dergl. schwach leitend.

Bezüglich der Entstehung elektrischer Ladungen bei chemischen Prozessen stellt Vf. folgende Hypothesen auf: die Annahme, dafs Moleküle polar geladen seien, ist sehr unwahrscheinlich und mufs aufgegeben werden. Es kann Elektrizität direkt entstehen, nicht nur vorhandene sich scheiden; so soll Cl und H beim Kontakt entgegengesetzt elektrisch werden können, u. die Elektrisierung soll wieder verschwinden, wenn der Kontakt aufhört. Das Atom im Molekül selber ist unelektrisch. (Z. physik. Chem. **13**. 155—62. 20/2. Tübingen.) NERNST.

M. Le Blanc, *Primäre oder sekundäre elektrolytische Wasserzersetzung.* Vf. faßte gegenüber ARRHENIUS (**93**. II. 519) seine Anschauungen nochmals (**93**. II. 1046) zusammen. Dasjenige Ion wird an der Elektrode von einem galvanischen Strom abgeschieden, das seine Elektrizität am leichtesten abgiebt. Nun sind aber im W. stets Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden; wenn sonst nur Ionen in Lsg. sich befinden, die ihre Elektrizität schwieriger abgeben, wie es die Ionen des Wassers thun, ein Fall, der z. B. bei einer Lsg. von K_2SO_4 realisiert ist, so wird ein hindurchgeschickter Strom nur H u. OH, nicht K u. SO_4 zur Abscheidung bringen. Die Versuche von ARRHENIUS bringen überhaupt keinen Beitrag zur Streitfrage, sie lassen sich nach jeder Anschauung deuten.

Um wie vieles einfacher die Anschauung des Vfs. gegenüber der von ARRHENIUS ist, wird durch Betrachtung folgenden Beispieles klar. Man elektrolysiere ein ziemlich konzentriertes Gemisch von Kalium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen; das experimentelle Resultat ist, dafs zuerst nur metallisches Silber ausgeschieden wird, dann beginnt die Ausscheidung des Kupfers, dann die des Zinks und schliefslich die des Wasserstoffes. Nach der Meinung des Vfs. regelt sich der Verlauf des Vorganges

dadurch, daſs sich der Reihenfolge nach die Ionen in unelektrischem Zustande abscheiden, die ihre elektrischen Ladungen am leichtesten abgeben. Nach ARRHENIUS sollen sich Kalium, Zink, Silber u. Kupfer zunächst primär in dem Mengenverhältnis abscheiden, in welchem sie in der Lsg. vorhanden sind, und es sollen stets gleichzeitig sekundär die positiveren Metalle die weniger positiven ausfällen, d. h. man muſs eine Reihe von sekundären Rkk. annehmen, die man niemals beobachtet hat, und man macht einen im Grunde höchst einfachen Vorgang sehr kompliziert. (Z. physik. Chem. **13**. 163—73. 20/2. Lab. Leipzig.) NERNST.

F. M. Raoult, *Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel.* Bezeichnet man mit d' die wirkliche, mit d die theoretische D. eines Dampfes, mit f und f' die Dampfspannungen von reinem Lösungsmittel u. Lsg. bei der gleichen absoluten Temperatur T, mit C die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg., mit M das Molekulargewicht der gel. Substanzen und mit L die Verdampfungswärme des Lösungsmittels, so ist nach den bekannten Gesetzen des Gefrierens und Verdampfens von Lsgg.:

$$\frac{d'}{d} = 1{,}988\,\frac{f-f'}{fC}\cdot\frac{T^2}{LM}.$$

Ist m das Molekulargewicht des Lösungsmittels und P der Prozentgehalt der Lösung, so wird:

$$\frac{d'}{d} = \frac{f-f'}{f}\cdot\frac{100}{P}\,\frac{m}{M}.$$

Letztere Beziehung prüft Vf. in der Weise, daſs er die aus seinen Dampfdruckmessungen berechneten Werte von $\frac{d'}{d}$ mit den von anderen Beobachtern direkt erhaltenen Zahlen vergleicht:

	Temperatur.	$\frac{d'}{d}$	Beobachter
Wasser	100	1,03	FAIRBAIRN, PÉROT
		1,02	RAOULT
Alkohol	78	1,02	RAMSAY und YOUNG
		1,01	RAOULT
Äther	20	1,04	RAMSAY und YOUNG
		1,03	BATTELLI
		1,04	RAOULT
Schwefelkohlenstoff .	24	1,01	BATTELLI
		0,99	RAOULT
Benzol	80	1,02	RAMSAY und YOUNG
		1,01	RAOULT
		1,62	CAHOURS
Essigsäure	118	1,66	RAMSAY und YOUNG
		1,63	RAOULT und RECOURA

Die Übereinstimmung ist befriedigend. (Z. physik. Chem. **13**. 187—90. 20/2. Grenoble.) NERNST.

G. Bredig, *Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit. (Mit 3 Textfiguren.)* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung vieler älterer Leitfähigkeitsmessungen und eine groſse Anzahl neuer, die Vf. an eigens für diese Unters. hergestellten Präparaten ausgeführt hat. Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah nach der Wechselstrommethode von KOHLRAUSCH, und es wurde besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Grenzwertes gelegt, dem die molekulare Leitfähigkeit bei groſser Verdünnung

zustrebt. Mit Hilfe der von LOEB und NERNST (89. I. 145) bestimmten Überführungszahlen verdünnter Silbersalzlsgg. berechnete Vf. die Ionenbeweglichkeiten. Dabei ergab der stöchiometrische Vergleich der erhaltenen Zahlen folgende Resultate:

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, dafs namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden seien; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Der bekannte Parallelismus der inneren Reibung bestätigt sich hier.

Für zusammengesetzte Ionen ergab sich folgendes: *Die Wanderungsgeschwindigkeit ist eine deutlich additive Eigenschaft*, denn: 1. Isomere Ionen wandern gleich schnell (wenn sie einander analog sind). 2. Die gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit a in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag da aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit a konstant bleibt, sondern kleiner wird („konvergente Additivität"), daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizierter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerte zu, der für einwertige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reziproken SIEMENS-Einheiten liegt. Die jedenfalls komplizierte Form dieser konvergent-additiven Funktion konnte nicht ermittelt werden, doch kann man wenigstens qualitativ die Reihenfolge analoger Veränderungen bestimmen. In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt: die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Methyl-, die Amido- oder Nitrogruppe, der Ersatz von Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon in der angegebenen Reihenfolge, der Ersatz von Schwefel durch Selen oder Tellur, der Ersatz von NH_3 durch H_2O, der Ersatz von $(CN)_2$ durch $(C_2O_4)_3$, der Übergang der Amine in Carbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfosäuren, der Übergang der Alkylschwefelsäuren und Sulfosäuren in Carbonsäuren, der Übergang einer Carbonsäure in ein Cyanamid, der Übergang einer Dicarbonsäure in eine Monocarbonsäure, der Übergang eines Monamins in ein Diamin etc. Substituiert man ein Element der Reihe nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der so entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge, wie die zugehörigen Äquivalentgewichte. Dagegen beschleunigt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel. Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen (additiven) Einfluſs auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der zwar oft nur bei einfachen zusammengesetzten Ionen deutlich ist (OSTWALD), oft aber selbst bei 30 bis 40 Atomen noch recht merklich bleibt. Im allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen meist langsamer, als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer, als das einfache.

Doch lagern sich (und dies ist das wesentlich neue Ergebnis der vorliegenden Arbeit) über das additive Schema oft recht erhebliche *konstitutive Einflüsse*, denn: Metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell infolge konstitutiver Verschiedenheiten, und zwar wächst im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie, speziell mit steigender Anzahl der C.N-Bindungen. Bei metameren organischen Anionen sind bisher nur einige sehr geringe Unterschiede zur Beobachtung gelangt, und zwar scheinen solche auch nur bei Sauerstoffmetamerien vorzukommen. Es wurde ein Vergleich mit anderen additiven Eigenschaften von konstitutiver Färbung versucht. Es wird daher die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Konstitutionsverschiedenheit z. B.

einer Symmetrieveränderung oder eines Wechsels in der Anzahl der C.N-Bindungen oder eines Sauerstoff- oder Schwefeleintrittes. Es könne diese konstitutive Verschiebung nicht nur eine sonstige additive Änderung (z. B. Abnahme der Geschwindigkeit durch CH_2-Zuwachs) aufheben, sondern den Sinn der letzteren sogar durch Überkompensation direkt umkehren und z. B. eine Beschleunigung bei Substitutionen etc. bewirken, wo gewöhnlich bei gleichbleibender Konstitution (gleicher Anzahl der C.N-Bindungen etc.) eine Verlangsamung eintritt. (Z. physik. Chem. **13**. 191—288. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

G. Bredig, *Über die Affinitätsgröfsen der Basen.* Die Bestimmung erfolgte mittels der elektrischen Leitfähigkeit; die Basen folgen ebenso wie die Säuren der von OSTWALD abgeleiteten Dissociationsformel. Bei sehr schwachen Basen (Anilin, Pyridin u. dgl.), die zu schlecht leiten, als dafs sie direkt gemessen werden können, kann man die Affinitätsgröfse indirekt aus der Gröfse der hydrolytischen Dissociation ihrer Chlorhydride erschliefsen, welch' letztere ebenfalls aus der Leitfähigkeit berechnet werden kann. Aus seinem Beobachtungsmaterial leitet Vf. folgende allgemeine Regeln ab:

1. Bei den aliphatischen Aminen sind im allgemeinen die quartären Basen (mit Ausnahme des Betaïns) bereits nahezu im Maximum der elektrolytischen Dissociation, also auch der Affinitätsgröfse. Mittelstark sind die sekundären Basen, schwächer als diese stets die primären und tertiären aliphatischen Amine. — 2. Phosphonium-, Arsenium-, Stibonium-, Sulfinium-, Tellurinium-Basen sind ebenfalls äufserst stark, äufserst schwach dagegen Zinn- und Quecksilberbasen. — 3. Die untersuchten aliphatischen Diamine sind auffallenderweise um so schwächer, je „näher" sich die beiden Amidogruppen stehen. Dieser Umstand wurde als der Beweis für die Existenz auch der (negativierenden) zweiten Ammoniumhydroxydgruppe ($NH_3.OH$) betrachtet. — 4. Bei Isomeren und Metameren wurden, wie bei den Säuren, oft enorme Einflüsse der Konstitution festgestellt (z. B. für Benzylamin — Toluidine, Butylamine — Tetramethylammoniumhydroxyd). — 5. Für die basischen Chlorhydride der Diamine wurde sowohl durch die Leitfähigkeit des basischen Salzes, wie durch die Hydrolyse des Dichlorhydrides der Satz OSTWALD's bestätigt, dafs die basischen Eigenschaften der Monosalze mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen, resp. der beiden elektrischen Ladungen von einander zunehmen. (Z. physik. Chem. **13**. 289 326. 20/2. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

M. Roloff, *Beiträge zur Kenntnis der photochemischen Wirkung in Lösungen.* Es wurde vom Standpunkte der modernen Verwandtschaftslehre das Verhalten zweier lichtempfindlichen Rkk. geprüft. Zunächst untersuchte Vf. die Reduktion von Sublimat zu Quecksilberchlorür:

$$2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl.$$

Diese Gleichung giebt aber keinen Überblick über den Mechanismus der Rk., den Vf. zunächst aufzuklären sich bemüht. Sämtliche Stoffe sind elektrolytisch dissociiert; zum Teil aber findet auch Association statt, wie Vf. durch Bestimmungen von Leitfähigkeit und Siedepunktserhöhungen nachwies, welche die Existenz einer Quecksilberoxalatchlorwasserstoffsäure wahrscheinlich machten. Der eigentliche Vorgang, welcher der Lichtwirkung unterliegt, ist jedoch vielleicht sehr einfacher Natur und entspricht der Gleichung:

$$\overset{+\,+}{2Hg} + \overset{-\,-}{C_2O_4} = \overset{+}{2Hg} + 2CO_2;$$

wenigstens konnte Vf. nachweisen, dafs alle Zusätze, die den die aktive Masse der reagierenden Ionen vergröfsern oder vermindern, entsprechend die Lichtempfindlichkeit erhöhen oder herabsetzen. So war es möglich, ein Gemisch herzustellen, das die

reagierenden Ionengattungen in maximalen Mengen enthielt und dementsprechend hervorragend lichtempfindlich war.

Auch der zweite vom Vf. untersuchte Fall:

$$(COOH)_2 + Br_2 = 2CO_2 + 2HBr,$$

erwies sich ziemlich kompliziert; auch hier ist die Oxalsäure und der gebildete Chlorwasserstoff ziemlich stark, elektrolytisch dissociiert, und aufserdem lagert sich das freie Brom teilweise an die Bromionen an, um Ionen der Form $\bar{B}r_3$ zu bilden. Es gelang Vf. sogar, die Dissociationskonstante der Rk.:

$$\bar{B}r_3 = \bar{B}r + Br_2$$

mit Hilfe des Verteilungssatzes zu ermitteln, dementsprechend ist auch bereits im Dunkeln der Verlauf obiger Rk. ziemlich kompliziert und läfst sich keineswegs durch eine einfache Differentialgleichung darstellen, weil stets verschiedenartige Vorgänge sich gleichzeitig abspielen. Trotzdem konnte Vf. durch Parallelversuche, die am obigen Reaktionsverlauf im Dunkeln und im Hellen angestellt wurden, so viel mit Sicherheit nachweisen, dafs unter der Einw. des Lichtes die Ionen $\bar{B}r_3$, die im Dunkeln ziemlich indifferent sind, stark auf Oxalsäure einwirken.

In beiden untersuchten Fällen besteht der Einflufs des Lichtes wahrscheinlich auf einer Übertragung elektrischer Ladungen von einer Molekulargattung auf eine andere; dies Resultat gewinnt an Interesse, wenn man sich auf den Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie stellt, wonach das Licht selber durch elektrische Erschütterungen erzeugt wird. (Z. physik. Chem. **13**. 322—65. 20/2. Physik.-Chem. Lab. Göttingen.) NERNST.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. Teil VII. Über tote Räume im graphoprozentischen Felde. (Mit 1 Textfigur.)* Unter „toten Räumen im graphoprozentischen Felde" versteht Vf. die leeren Gebiete, die sich beim graphischen Auftragen von Analysenresultaten ergeben. Als Beispiel diskutiert Vf. die Glasanalysen. (Z. physik. Chem. **13**. 366—72. 20/2.) NERNST.

James Walker, *Die Siedepunkte homologer Verbindungen. Teil I. Einfache und gemischte Äther.* Über einen Auszug aus vorliegender Arbeit wurde schon (**93**. II. 251) berichtet. Die Regel $T = aM^b$, worin T den K. in absoluter Temperatur, M das Molekulargewicht des Ä. und a u. b Konstanten sind, die nur für je eine Reihe gelten, ergiebt in den Reihen der Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Heptyl- und Acetyläther Zahlen für K., die von den beobachteten um weniger als 1% abweichen. Nur die Methyläther jeder Reihe zeigen grofse Abweichungen von 5—10°. Für die Reihe der symmetrischen Ä. mit zwei gleichen Alkylen gilt die gleiche Regel mit Ausnahme des Dimethyläthers und des Dioktyläthers. Von Ä. aromatischer Reste mit aliphatischen Alkylen gehorchen die Verbb. der Reihen der Phenyl-, o-Xylyl-, m-Xylyl- u. p-Xylyläther der Regel nicht ganz so gut als die Verbb. rein aliphatischer Natur; die Abweichungen überschreiten aber nur selten 1°, wieder mit Ausnahme der Methyläther, die erheblichere Abweichungen zeigen. Die K der Äther der Thymylreihe fügen sich keinem einfachen Schema. Die Werte der Konstanten a nehmen in der aliphatischen Reihe von 30,42 beim Äthyl bis 40,66 beim Oktyl mit dem Molekulargewicht zu, während b von 0,5374—0,480 abnimmt; für die Xyläther ist a gröfser und b kleiner als für die Phenyläther. (J. Chem. Soc. London **65**. 193—202. London.) BODL.

F. Stohmann, *Calorimetrische Untersuchungen. 31. Abhandlung. Über die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile* von **F. Stohmann** und **H. Langbein**. I. *Glykolaminsäuren.* Glykokoll oder Glykolaminsäure, Diglykolaminsäure und Triglykolaminsäure unterscheiden sich durch die Rk. $-H + CH_2.COOH$ von einander, insofern als die Diaminsäure aus der Aminsäure und die

Triaminsäure wieder aus der Diaminsäure dadurch entsteht, daſs 1 Atom H durch die Gruppe $CH_2.COOH$ ersetzt wird. Da alle drei Säuren unmittelbar mit einander vergleichbar sind, so ergiebt die von dem Vf. früher oder in vorliegender Abhandlung bestimmte Verbrennungswärme dieser drei Säuren durch die Differenz den thermischen Wert der Rk. $-H + CH_2.COOH$:

Glykolaminsäure $NH_2.CH_2.COOH$ . . .	234,6	
Diglykolaminsäure $NH.(CH_2.COOH)_2$ . .	396,3	161,7 Cal.
Triglykolaminsäure $N.(CH_2.COOH)_3$ . .	560,0	163,7 Cal.

Durch Ersatz eines an N gebundenen H-Atomes durch die Gruppe $CH_2.COOH$ wird der Wärmewert durchschnittlich um 162,7 Cal. erhöht. Durch Umkehrung der Rk. müſste man hiernach unter sonst gleichen Bedingungen von der Glykolaminsäure zum Wärmewert des festen Ammoniaks 234,6—162,7 = 71,9 Cal. kommen. Die Verbrennungswärme des gasförmigen Ammoniaks ist nach THOMSEN 90,6, die Dampfwärme des Ammoniaks beträgt nach STROMBECK 5,4 Cal. Die Schmelzwärme des festen Ammoniaks ist nicht bekannt. Man nehme dieselbe aber innerhalb der zulässigen Grenzen an, so hoch wie man wolle, so wird man niemals, vom gasigen oder flüssigen Ammoniak ausgehend, zu 71,9 Cal. kommen. Vf. erklärt diese Abweichung durch die hohe chemische Energie des Ammoniaks, die zum Teil verloren geht, wenn das Ammoniak durch Ersatz von H durch $CH_2.COOH$ in Glykolaminsäure übergeht. (Vgl. die entsprechenden Ausführungen des Vfs. an anderen Beispielen, S. 621) und führt für diese nicht genauer bekannte Gröſse die Wärmemenge von 12,3 Cal. ein, die beim Neutralisieren des Ammoniaks durch HCl frei wird. Nimmt man dann die Verbrennungswärme des Ammoniaks zu 90,6 Cal., die Dampfwärme zu 5,4 Cal., so erhält man für das von seiner chemischen Energie befreite, hypothetische, flüssige Ammoniak 90,6—(5,4 + 12,3) = 72,9 Cal., was mit dem für festes Ammoniak gefundenen Wert von 71,9 Cal. genügend übereinstimmt.

Die Bildung der Glykolaminsäure kann erfolgen, indem aus 1 Mol. NH_3 u. aus 1 Mol. Essigsäure 1 Mol. H austritt, ebenso entsteht die Diglykolaminsäure aus Glykolaminsäure und Essigsäure und die Triglykolaminsäure aus Diglykolaminsäure und Essigsäure. Geht man bei der Bildung der Glykolaminsäure nicht von dem gasigen, sondern von dem hypothetisch festen Ammoniak aus, so bringt in allen drei Fällen übereinstimmend der Austritt von 2 Atomen H, von denen das eine aus einer N-, das andere aus einer C-Bindung gelöst wird, einen Energieverlust von 44 Cal. hervor. Die Bildungsgleichungen weisen gleichmäſsig auf einen endothermen Prozeſs mit einem Energiegewinne im Endsysteme von durchschnittlich 25,0 Cal.

Bei der Bildung der drei Aminsäuren aus Essigsäure u. Ammoniak, bez. Glykolaminsäure und Diglykolaminsäure hat man es mit einem Dehydrierungsprozeſs zu thun. Bei dem umgekehrten Prozeſs, z. B.:

$$C_2H_5NO_2 + H_2 = NH_3 + C_2H_4O_2$$

mit einem Hydrierungsprozeſs, dessen Endprodukte selbstverständlich einen Energiegewinn aufweisen müssen, dessen Gröſse genau der Gröſse des Energieverlustes entspricht, der bei der Bildung der Dehydrierungsprodukte erfolgt, also 44 Cal. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daſs von dem H-Moleküle das eine Atom in N-Bindung, das andere in C-Bindung tritt. Da der Energiezuwachs von C-haltigen Verbb. durch Addition von H_2 durchschnittlich aber 54,8 beträgt, so folgt die wichtige Thatsache, daſs 1 H-Atom, das in N-Bindung tritt, eine weit geringere Vermehrung des Energiezuwachses bedingt, als wenn 1 H-Atom in C-Bindung tritt. Da nach dem Gesagten der thermische Wert eines H-Atoms bei der Anlagerung an ein C-Atom $\frac{54,8}{2} = 27,4$ beträgt, so folgt für den thermischen Wert eines H-Atoms bei der

Anlagerung an ein N-Atom 44,0—27,4 = 16,6 Cal. Hiermit ist eine Erweiterung des früher von dem Vf. gefundenen Satzes (**91**. II. 839) gegeben, daſs der Wärmewert einer an N gebundenen Methylgruppe bedeutend höher liegt, als wenn die gleiche Gruppe an C gebunden ist. Vf. protestiert dagegen, daſs MATIGNON später (**92**. I. 10) denselben Satz als sein geistiges Eigentum in Anspruch genommen hat.

Die Verschiedenheit, die sich kund giebt, je nachdem eine Methylgruppe an N oder an C gebunden ist, ist nicht der Methylgruppe eigen, sondern kommt auch anderweitig vor. In der Diglykolaminsäure, $NH<^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH}$, hat man ein Isomeres der Asparaginsäure, $NH_2.CH<^{COOH}_{CH_2.COOH}$. In der Diglykolaminsäure sind zwei $CH_2.COOH$-Gruppen an NH gebunden, in der Asparaginsäure ist eine $CH_2.COOH$-Gruppe an CH gelagert. Die Wärmewerte der Diglykolaminsäure und Asparaginsäure zeigen die gleichen Beziehungen wie die des Sarkosins und Alanins:

Diglykolaminsäure	396,3	11,1 Cal.	Sarkosin	401,2	13,5 Cal.
Asparaginsäure	385,2		Alanin	387,7	

Ganz allgemein kann man sagen: Dem C-Atom muſs eine gröſsere Energiemenge zugeführt werden, um dasselbe zur Verb. mit einem N-Atome geeignet zu machen, als erforderlich ist, um ein C-Atom mit einem zweiten C-Atome zu verbinden. Diese Behauptung läſst sich weiter beweisen. Geht Glykolaminsäure in Diglykolaminsäure über:

$$NH_2.CH_2.COOH—H + CH_2.COOH = NH(CH_2.COOH)_2,$$

so vermehrt sich der Wärmewert um 161,7 Cal. Geht aber die Glykolaminsäure in Asparaginsäure über:

$$NH_2.CH_2.COOH—H + CH_2.COOH = NH_2.CH<^{COOH}_{CH_2.COOH},$$

so erhöht sich der Wärmewert nur um 150,6 Cal. Allgemein kann man sagen: Erfolgt die Substitution eines H-Atomes durch $CH_2.COOH$, so beträgt die durchschnittliche Wärmetönung 162,7 Cal., wenn $CH_2.COOH$ von einem N-Atome gebunden wird, dagegen 150,9 Cal., wenn dieselbe Atomgruppe von einem C-Atome gebunden wird.

II. *Nitrile der Glykolaminsäuren.* Die schön krystallisierten Nitrile der Di- und Triglykolaminsäure ergaben:

	Wärmewert	Bildungswärme
Diglykolaminsäurenitril $C_4H_5N_3$	590,8 Cal.	—42,3 Cal.
Triglykolaminsäurenitril $C_6H_6N_4$ . . .	846,2 Cal.	—75,2 Cal.

Vf. weist auf die ungemein hohe endotherme Bildungswärme dieser Verbb. hin. Die Nitrile entstehen aus den Säuren, indem die Carboxyle der Säuren durch je eine CN-Gruppe ersetzt werden. Dieser Ersatz bedingt in der Di- und Triglykolaminsäure einen Energiezuwachs von durchschnittlich 96,3 Cal. Ebenso wie man die Aminsäuren durch Anlagerung von H_2 spalten kann, wobei ein Wärmezuwachs von 44 Cal. beobachtet wird (vgl. oben), kann man die Nitrile durch Anlagerung von $2H_2$ in Ammoniak und 2, bez. 3 Mol. Acetonitril spalten. Für diesen Hydrierungsvorgang findet man dieselben Werte, nämlich einen Zuwachs von durchschnittlich 44 Cal. für H_2. Durch Anlagerung der Elemente von 4 Mol. H_2O läſst sich das Diglykolaminsäurenitril in 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. Diglykolaminsäure verwandeln. Nimmt man dabei das Ammoniak im freien Zustande als Gas mit 90,6 Cal., die Diglykolaminsäure fest mit 396,3 Cal., das Nitril mit 590,8 Cal. an, so ergiebt sich folgende Wärmetönung:

$$NH(CH_2.CN)_2 + 4H_2O = 2NH_3 + NH(CH_2.COOH)_2 \quad . \; . \; . \quad +13{,}3 \text{ Cal.}$$

und für die entsprechende Rk. des Triglykolaminsäurenitrils:

$$N(CH_2.CN)_3 + 6H_2O = 3NH_3 + N(CH_2.COOH)_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +14{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Nitrile enthalten daher vermöge ihrer endothermen Bildung so viel Energie, daſs sie ohne das Hinzukommen fremder Energie nicht allein die im freien Ammoniak und in der freien Säure enthaltene Gesamtenergie liefern können, sondern es gestaltet sich der Prozeſs noch exotherm unter Abgabe einer groſsen Energiemenge, die sogar um den Gesamtbetrag der Neutralisationswärme noch erhöht wird, wenn man die Säuren und das Ammoniak nicht im freien Zustande austreten, sondern sie sich zu Ammoniumsalzen vereinen läſst. Es erklärt sich hieraus die leichte Überführung der Nitrile in die Säuren, die durch Erwärmen mit Barytwasser bewirkt wird.

Die Glykolaminsäurenitrile entstehen durch Einw. von Formaldehyd auf Cyanwasserstoff und Ammoniak. Unter gewissen Voraussetzungen berechnet Vf.:

$$2CH_2O \text{ (flüssig)} + 2HCN \text{ (flüssig)} + NH_3 \text{ (Gas)} = NH(CH_2.CN)_2 \text{ fest} + 2H_2O \text{ (flüssig)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +59{,}7 \text{ Cal.}$$

$$3CH_2O \text{ (flüssig)} + 3HCN \text{ (flüssig)} + NH_3 \text{ (Gas)} = N(CH_2.CN)_3 \text{ fest} + 3H_2O \text{ (flüssig)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +84{,}2 \text{ Cal.}$$

Die Rk. erfolgt daher unter Freiwerden groſser Energiemengen, und es verhält sich die freiwerdende Energie in beiden Fällen wie die Zahl der in Rk. tretenden Moleküle des Aldehyds oder wie 2 : 3. (Ber. der math.-phys. Cl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig. 49—72. [8/1.*] Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Max Rosenfeld, *Vorlesungsversuche.* 1. Temperaturveränderungen beim Auflösen. Zur Demonstration der beim Auflösen verschiedener Substanzen auftretenden Temperaturveränderungen benutzt Vf. einen Apparat, welcher im wesentlichen ein Lufthermometer ist. Er besteht aus zwei Gefäſsen mit doppelt durchbohrten Pfropfen. Das erste Gefäſs (150 ccm, kurzes Präparatenglas) dient zur Aufnahme der Substanz und des Lösungsmittels, trägt in den Durchbohrungen zwei kurze Glasröhren mit einem kürzeren und längeren Schlauch. Der kürzere ist mit einem Quetschhahn verschlossen, der längere Schlauch führt zu einer knieförmig gebogenen Röhre des zweiten Gefäſses. Dieses (40 ccm Inhalt; cylinderförmig) enthält Indigocarminlsg., in welche zwei Glasröhren von 3—4 mm lichter Weite u. 70—80 cm Höhe tauchen. Von diesen durch die Bohrungen des Pfropfens gehenden Röhren ist die eine oben offen, während die andere, wie schon erwähnt, mittels eines Gummischlauches mit dem ersten Gefäſs in Verbindung steht. Beide Röhren sind an einem durchbrochenen Holzstative befestigt. Man füllt zur Ausführung des Versuchs zunächst das Lösungsgefäſs mit dem Lösungsmittel, bringt dann die in einem kurzen Präparatenrohr befindliche Substanz so hinein, daſs letztere noch nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt, schlieſst den Pfropfen, gleicht den Druck im Apparate durch kurzes Öffnen des Quetschhahnes aus, verschlieſst mit der linken Hand den Verbindungsschlauch ganz nahe an dem Röhrchen des Lösungsgefäſses u. dreht mit der rechten Hand letzteres um, damit sich Substanz und Lösungsmittel berühren. Hierauf wird das Gefäſs in die alte Lage zurückgebracht und zur Beförderung der Lsg. geschüttelt. Um Erwärmung von auſsen zu vermeiden, wird dabei das Gefäſs stets am Pfropfen erfaſst. Findet beim Lösen Wärmeentwicklung statt, so steigt infolge der Luftausdehnung die Indigocarminlsg. in der oben offenen Röhre; findet dagegen eine Temperaturverminderung statt, so erhebt sich infolge Verdichtung der Luft die gefärbte Fl. in der anderen Röhre.

2. Über das Brennen von Luft in Leuchtgas. Der zu diesem Versuch benutzte Apparat besitzt die ursprüngliche HABERMANN'sche Einrichtung (**92**. II. 195), indem die die Luftröhre abschlieſsenden Platten weggelassen sind. Der Apparat be-

steht aus einem bauchigen Lampencylinder (24 cm hoch), in dessen unteren Rand (Durchmesser 5 cm) ein doppeltdurchbohrter Pfropfen eingeschoben ist. Der Cylinder sitzt auf einem Brenner, dessen Röhre durch die eine Bohrung geschoben ist. Der Brenner mufs eine lebhafte Luftzufuhr gestatten und mit einer Luftregulierung versehen sein. Durch die zweite etwa 1 cm entfernte Bohrung geht ein 9 cm hohes Metallrohr (Luftröhre) von derselben Innenweite wie die Brennerröhre.

Zur Ausführung der Verss. schliefst man die Luftregulierung des Brenners vollständig, öffnet den Gashahn und zündet das aus der Mündung des Lampencylinders ausströmende Gas an. Dreht man nun den Gashahn so weit ab, bis die Flamme ganz klein wird und unter Explosion einschlägt, und öffnet man im Momente der Explosion den Hahn sofort wieder gänzlich, so erscheint die farblose Luftflamme an der oberen Mündung der Luftröhre. Öffnet man nun die Luftregulierung vollständig, so wandert die Luftflamme unter folgender Erscheinung zur Öffnung des Brenners: Es brennt anfangs nur der obere Teil der Brennerflamme, dann entzündet sich das aus dem Cylinder strömende Gas und brennt als eine frei in der Luft schwebende selbständige blaue Flamme als hohler Lichtkegel (geteilte Flamme). Verbindet sich letzterer nach unten mit dem Rande des Lampencylinders, so kann derselbe durch vorsichtiges Abdrehen des Gashahnes wieder gehoben und schwebend erhalten werden. Beim vollständigen Abschlufs der Lichtregulierung wandert die Gasflamme wieder zur Luftröhre zurück. Der Versuch ist am besten im Dunkeln auszuführen.

Die Verwandlung der Leuchtgasflamme in die Luftflamme geschieht auch, indem man das Leuchtgas bei abgeschlossener Luftregulierung am oberen Ende des Cylinders entzündet, dann den Gashahn bis zur nicht zu hohen Flamme zurückdreht und nun mit Hilfe einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre vertikal kurz und heftig von unten durch den Cylinder bläst. Die Röhre darf nicht viel dünner als die Luftröhre sein, wird behufs Einblasens nur wenig von unten her in diese eingeführt und wird nach erfolgter Explosion sofort entfernt. Durch die Explosion des Gasgemisches im Cylinder wird die Leuchtgasflamme verlöscht, und erscheint sofort die schwach leuchtende Flamme der brennenden Luft im Inneren des Cylinders. (Z. physik.-chem. Unterr. **7**. 126—28. Febr. Teschen.) WACHTER.

Organische Chemie.

R. T. Plimpton und **M. W. Travers**, *Metallderivate des Acetylens. I. Merkuriacetylid.* (J. Chem. Soc. London **65**. 264—69. — C. **94**. I. 549.) BODLÄNDER.

Louis Kahlenberg und **H. W. Hillyer**, *Löslichkeit von Metalloxyden in den normalen Kaliumsalsen von Weinsäure und anderen organischen Säuren.* Beim Erhitzen von überschüssigem Bleioxyd mit neutralem Kaliumtartrat geht schon nach 10 Minuten auf 1 Mol. Kaliumtartrat ein Mol. Bleioxyd in Lsg., und bei lange fortgesetztem Kochen vermehrt sich die Menge des gelösten Bleioxyds nur sehr langsam in einer von der Konzentration und der Kochdauer abhängigen Weise, bis höchstens $1^1/_4$ Mol. Bleioxyd auf 1 Mol. Tartrat gelöst sind. Die Lsg. ist stark alkal. u. giebt beim Eindampfen und Ausziehen mit A. an dieses freies Alkali ab. Die acidimetrische Bestimmung des freien Alkalis ergab, dafs 1 Mol. PbO 1 Mol. KOH aus dem Tartrat abspaltet. Die h., mit PbO gesättigte Lsg. von Kaliumtartrat scheidet beim Erkalten einen Nd. der Zus. $(PbO)_2C_4H_4O_6Pb$ ab. Aus dem Filtrat hiervon konnten durch Eindampfen keine Krystalle erhalten werden. H_2S oder CO_2 scheiden daraus das gesamte Blei aus und hinterlassen eine neutrale Lsg. von Kaliumtartrat. Man erhält eine Lsg. derselben Zus. und der gleichen Eigenschaften sowohl, wenn man

Bleioxyd in Kaliumtartrat, als wenn man Bleitartrat in Ätzkali l., vorausgesetzt, daſs dieselben Mengen Pb, K und Weinsäure angewandt wurden. Löst man 1 Mol. Bleitartrat in 2 Mol. Ätzkali, so bleibt nur 1 Mol. Ätzkali in freiem, alkalimetrisch bestimmbarem Zustande. Die normalen Tartrate von Li, Na und Rb verhalten sich gegen Bleioxyd wie das Kaliumtartrat. Thalliumtartrat und Brechweinstein greifen Bleioxyd nicht an. Äthylweinsaures Kalium wird durch Bleioxyd verseift, und das entstehende weiſse Bleisalz geht erst auf Zusatz von 1 Mol. KOH in Lsg.

Nur Bleioxyd, nicht aber die folgenden Oxyde werden, wenn sie im festen wasserfreien Zustande mit Kaliumtartrat gekocht werden, in Lsg. gebracht: As_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, Bi_2O_3, HgO, Ag_2O, Pb_3O_4, CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, ZnO, MgO, BeO, Er_2O_3, Ce_2O_3, Di_2O_3 und UO_3. Die Kaliumsalze folgender Säuren nehmen kein Blei oder doch nur Spuren desselben auf: Bernsteins., Malons., Äpfels., Citronens., Essigs., Propions., Milchs. u. Glycerins., dagegen reagiert von den neutralen Kaliumsalzen von Schleimsäure und Zuckersäure je ein Mol. mit zwei Mol. Bleioxyd, und aus der konz. Lsg. scheiden sich dreibasische Bleisalze der Formel $C_6H_4O_8Pb_3$ aus. Der Vf. glaubt, hieraus den Schluſs ziehen zu können, daſs das neutrale Kaliumsalz einer org. Säure nur dann mit Bleioxyd reagieren kann, wenn die Säure zweibasisch ist und zwei, oder ein Multiplum von zwei, alkoh. Hydroxylgruppen enthält. (Amer. Chem. J. **16**. 94—108. Februar. Univ. of Wisconsin.) BODLÄNDER.

H. v. Pechmann, *Notiz zur Konstitution des Acetessigesters*. Eines der wichtigsten Argumente für die Ketonformel des freien Acetessigesters, nämlich die Erfahrung, daſs derselbe durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht in seine O-Acetylverb., $CH_3—C(OC_2H_3O)=CH—COOC_2H_5$ (Acetylcrotonester), übergeführt werden kann, wurde von NEF (**93**. II. 563) angefochten. NEF erhitzte Acetessigester mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid 10—24 Stdn. (!) zum Kochen oder auf 170—180°, destillierte dann das Anhydrid „gröſstenteils" ab u. schüttelte dann das zurückbleibende, noch Acetessigester und Essigsäureanhydrid enthaltende Öl mit Natronlauge. Der ungelöst bleibende Teil lieferte hierbei O-Acetat, 10% vom angewandten Acetessigester.

Da nun nach Vf. (**92**. I. 737) aus Acetessigester beim Schütteln mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid neben Diacetylessigester Acetyloxycrotonester entsteht, so konnte bei den Verss. von NEF dieser Ester erst bei der Einw. des Alkalis entstanden sein, was auch für die von NEF mit Oxalessigester und Benzoylaceton angestellten analogen Verss. gilt. Hierdurch würde das wichtigste Argument NEF's für die Hydroxylformel des Acetessigesters und der genannten 1,3-Ketoverbindungen wegfallen.

Um festzustellen, ob Acetessigester durch direkte Acetylierung in das O-Acetat verwandelt werden kann, wurde der NEF'sche Vers. unter Ausschluſs von Alkalien bei der Verarbeitung des Reaktionsprod. wiederholt.

Acetessigester und Essigsäureanhydrid wirken ziemlich langsam aufeinander ein. Bei ein- und zweistündigem Kochen der Ingredienzien entstand wohl Diacetylessigester, aber kein O-Acetat. Bei 10-stündigem Kochen resultierten aus 50 g Acetessigester und 125 g Essigsäureanhydrid in der Hauptmenge Diacetylessigester (K. 115° bei 30 mm; 24% vom angewandten Ester), dann ca. 5 g unveränderter Acetessigester und ca. 2—3% wahrscheinlich NEF'scher Acetylcrotonester.

Das bei dem NEF'schen Vers. in der Menge von 10% (vom angewandten Ester) auftretende O-Acetat dürfte daher gröſstenteils durch die Einw. der Natronlauge auf seine Komponenten entstanden sein, jedenfalls müſste, wenn der freie Acetessigester eine Hydroxylgruppe enthielte, die Bildung des O-Acetats die Hauptrk. sein.

Daſs der gefundene Diacetylessigester nicht aus zunächst gebildetem O-Acetat durch Umlagerung, etwa durch successive Addition und Wiederabspaltung von Essigsäureanhydrid:

$$CH_3—C(OAc)=CH—X \longrightarrow CH_3—\underset{OAc}{C}(OAc)—\underset{Ac}{CH}—X \longrightarrow CH_3—CO—\underset{Ac}{CH}—X$$

$$Ac = CH_3CO;\quad X = COOC_2H_5$$

entstanden war, wurde durch besondere Verss. mit Acetylcrotonester festgestellt.

Ähnlich wie Acetessigester verhält sich die freie Acetondicarbonsäure, deren Methylengruppen nach PECHMANN und NEGER (**93**. I. 721) schon bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid je einen Acylrest unter Kohlenstoffbindung aufnehmen.

Acetondicarbonester wird bei einstündigem Erwärmen noch nicht acetyliert, wohl aber bei achtstündigem Kochen verändert, woraus sich ergiebt, daſs dieser Ester bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid zwar verändert wird, daſs aber wegen der Erfahrungen bei der freien Säure und dem Acetessigester nicht auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe geschlossen werden kann. (LIEBIG's Ann. **278**. 223—28. 10/2. [8/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Wyndham R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Die Isomerie der Aldoxime der Paraffinreihe.* (J. Chem. Soc. London **65**. 206—28. — C. **93**. I. 931.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Einwirkung neutraler Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfinjodid.* Die Frage, in welcher Weise die Geschwindigkeit einer Rk. mit der Natur des Mittels veränderlich ist, in welchem sie sich vollzieht, ist von MENSCHUTKIN (**90**. II. 573) an der Einw. von Alkyljodiden auf Triäthylamin untersucht worden. Verbb. mit Hydroxylgruppen sind nach diesem Autor zur Beschleunigung des chemischen Prozesses geeignete Medien. Vf. hat einen ähnlichen beschleunigenden Einfluſs des W. bei der Bildung des Triäthylsulfins aus Jodäthyl und Äthylsulfid bereits bei einer früheren Arbeit beobachtet, trotzdem die beiden reagierenden Substanzen kaum im W. lösl. sind. Er hat nunmehr diese Arbeit mit anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, namentlich mit Alkoholen, aber auch mit anderen Lösungsmitteln, die keine Hydroxylgruppen enthielten, fortgesetzt u. kommt in Übereinstimmung mit MENSCHUTKIN zu dem Schlusse, daſs der Einfluſs des Lösungsmittels ausschlieſslich in dessen chemischer Konstitution und nicht in den physikalischen Eigenschaften zu suchen sei. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 115—23. [4/2.*].) SACHSSE.

W. Eschweiler, *Über einige Acetonitrile.* Die aus Ammoniak durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch die Gruppe —CH_2—CN entstehenden Acetonitrile sind dem Amido-, Imido- und Nitrilopropionitril (STRECKER, PASSAVANT und ERLENMEYER) homolog. Das Imido- und Nitriloacetonitril lassen sich sowohl aus Hexamethylenamin und Cyanwasserstoff, als auch durch Einw. von Ammoniak auf Methylencyanhydrin leicht gewinnen, während das Amidonitril glatt nur nach letzterer Methode erhalten werden konnte.

a. Hexamethylenamin und Cyanwasserstoff. Eine Mischung von Hexamethylenamin (wss. Lsg.; 1 Mol.) mit Blausäure (6 Mol.) liefert sowohl in neutraler wie schwach saurer Lsg. als Hauptprod. *Imidoacetonitril*, $HN(CH_2—CN)_2$ (F. 75°, farbl., lockere Blättchen aus Ä., zuweilen derbe Krystalle aus W.), nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}N_4 + 6HCN = 3HN(CH_2.CN)_2 + NH_3.$$

Die neutrale Lsg. der Mischung färbt sich hierbei rasch braun, wird ammoniakalisch und scheidet dunkle, amorphe Massen aus, welchen das Imidoacetonitril mittels Ä. entzogen wurde. Setzt man dagegen der Mischung so viel HCl oder H_2SO_4 zu, daſs ihr Alkalischwerden verhindert wird, und steigt mit der Säure nicht über 2%, so bleibt die Mischung ganz oder nahezu farblos u. giebt an Ä. mehr als die angewandte Menge von Hexamethylenamin an Imidoacetonitril ab.

Ein Teil der Blausäure bleibt wohl unverbunden, u. scheint auch etwas Methylamin gebildet zu werden (HARTUNG), woraus sich die nicht ganz theoretische Ausbeute erklärt.

Wird in der Mischung von Hexamethylenamin und Blausäure die Menge der Mineralsäure über 2% hinaus bis gegen 12% gesteigert, so resultiert das aus dem Amido- und Imidonitril unter Ammoniakaustritt entstehende *Nitriloacetonitril*, $N(CH_2.CN)_3$ (F. 126°, weiße Nadeln aus A., W.), in einer die Menge des angewandten Hexamethylenamins überschreitenden Ausbeute. Die Verseifung durch Kochen mit Barytwasser führte glatt bei Imidoacetonitril zu *Diglykolamidsäure*, $HN(CH_2.COOH)_2$ (F. unscharf ca. 225° unter Zers., rhombische Krystalle nach A. SCHMELCHER), und Ammoniak, bei Nitriloacetonitril zu *Triglykolamidsäure*, $N(CH_2.COOH)_3$. Geschieht die Verseifung des Nitriloacetonitrils mit Salzsäure, so resultiert beim Erwärmen ein Gemenge von Tri- und Diglykolamidsäure, beim Erhitzen im Rohre (150°; 6 Std.) vorwiegend Diglykolamidsäure und keine Triglykolamidsäure.

Kleine Mengen von Glykokoll konnten unter den Verseifungsprodd. nachgewiesen werden.

Die leicht darstellbaren Acetonitrile liefern demnach rasch und bequem Di- und Triglykolamidsäure in größerer Menge.

b. Einwirkung von Ammoniak auf Methylencyanhydrin. Die Mischung von Methylencyanhydrin und viel konz. Ammoniakwasser liefert *Amidoacetonitril*, welches der Reaktionsmasse mittels Ä. als gelbes Öl entzogen wird u. beim Verseifen glatt in Glykokoll übergeht.

Zur Darst. des Glykokolls verfährt man einfacher folgendermaßen: Aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure dargestellte 30—40%ige Methylencyanhydrinlsg. wird mit dem fünffachen Volum 30%ig. Ammoniakwassers versetzt und nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Barythydrat verseift. Nachdem der Baryt mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt u. abfiltriert ist, wird eingedampft und der Rückstand aus verd. A. umkrystallisiert.

Bei gesteigerter Einw. von NH_3 auf Methylencyanhydrin kann infolge Reaktion zwischen Amidoacetonitril und Methylencyanhydrin auch Imido- u. Nitriloacetonitril gebildet werden. Bei Ersatz von Blausäure durch KCN waren die Ausbeuten geringer. Zur Darst. des Nitriloacetonitrils wird z. B. käuflicher Formaldehyd (35—40%ig) mit etwas mehr als 1 Mol. rauch. Salzsäure versetzt und 1 Mol. KCN (konz. wss. Lsg.) allmählich zugetropft. (LIEBIG's Ann. **278**. 229—39. 10/2. [25/12. 93.] Hannover. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

G. Gennari, *Brechungsvermögen des Furanalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Äther*. NASINI und CARRARA haben gezeigt, daß Furan und Dimethylfuran, namentlich das erste, sich anormal verhalten, und haben dieses Verhalten auf den heterocyklischen Kern bezogen. Vf. hat das Brechungsvermögen verschiedener Furanderivate untersucht, um zu prüfen, welche Modifikationen das Brechungsvermögen der Hauptgruppe durch die Einführung der Seitenketten erfährt. Das Verhalten der verschiedenen Verbb. ist nach den vom Vf. gemachten Angaben sehr verschieden, so daß sich immer mehr die Thatsache herausstellt, daß in vielen Fällen das Brechungsvermögen durch die Konstitution der Verbb. bedingt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 123—29. [4/2.*].) SACHSSE.

J. H. Kastle und **Herbert H. Hill**, *Über die Einwirkung von Benzolsulfosäure auf Kaliumjodid. — Eine neue Klasse organischer Perjodide.* Läßt man Benzolsulfosäure und Jodkalium in wss. Lsg. in der Wärme auf einander wirken, so färbt sich die Fl. schnell dunkel, und beim langen Stehen scheiden sich schöne undurchsichtige Krystalle von metallischem Glanz und grüner Farbe aus. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Jodkalium und Jod

in wss. Lsg. vermischt. Die Zus. der Krystalle entspricht am meisten der Formel $(C_6H_5SO_2K)_5KJ.J_5$, und der Vf. bezeichnet die Substanz als *Kaliumbenzolsulfoperjodid*. Bei Anwendung von Natriumsalzen an Stelle der Kaliumsalze entsteht eine Verb. von anderem Typus, die wahrscheinlich die Formel $(C_6H_5SO_2Na)_5.NaJ.J_4$ besitzt. Eine Bariumverb., die auf analogem Wege bereitet wurde, hat die Zus. $[C_6H_5SO_2)_2Ba]_5.BaJ_2.J_{10}$. Da die Krystalle an der Luft Jod verlieren, können die Formeln nicht durchaus sicher ermittelt werden. (Amer. Chem. J. **16**. 116—22. Februar. State College of Kentucky. Lexington.) BODLÄNDER.

H. G. Söderbaum, *Über einige aromatische Tetraketone II.* 1,2,4-Xylylmethylketon wird durch die Einw. von Amylnitrit, Natrium und A. in die Natriumverb. eines Formoxims übergeführt, aus welcher Essigsäure *1,2,4-Xyloylformoxim* (I.), F. 121°

I.

$$(H_3\overset{(1,2)}{C})_2.C_6H_3\overset{(4)}{CO}.CH:NOH$$

II.

$$(H_3\overset{(1,2)}{C})_2.C_6H_3.\overset{(4)}{CO}.CH(OH)N(OH).COCH_3$$

III.

$$(H_3\overset{(1,2)}{C})_2.C_6H_3.\overset{(4)}{CO}.CHOH.CO.\overset{(4)}{CO}.C_6H_3(\overset{(1,2)}{CH_3})_2$$

frei macht. Durch Behandlung mit Acetylchlorid und Eiswasser entsteht hieraus die Acetylverb. (II.), F. 130—131°, welche durch Einw. von Cyankalium in *1,2,4-Xyloylformoïn* (III.), F. 146°, übergeht. Das Formoïn ist sehr zersetzlich und wird durch HNO_2 (D. 1,35) in *Dixylyltetraketon (1,2,4)*, dessen Monohydrat gelbe Prismen aus Bzl., F. 108°, bildet, übergeführt. — Analog entstehen aus 1,4,2-Xylylmethylketon das *1,4,2-Xyloylformoxim*, F. 63°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., dessen Acetylverb., F. 135—136°, ferner *1,4,2-Xyloylformoïn*, F. 164—168°, endlich *Dixylyltetraketon (1,4,2)*, dessen Monohydrat bei 109—110° schm., die letztere Verbindung entsteht auch durch Sodalsg. aus der Acetylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 658—63. 19/3. [im Februar] Gothenburg.) FROMM.

Wilhelm Abenius, *Zur Kenntnis der Formoïne.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf eine alkoh. Lsg. von *Benzoylformoïn*, $C_6H_5.COCH(OH).CO.CO.C_6H_5$ (**93**. I. 305), war aufser drei stickstoffhaltigen Substanzen, deren Konstitution aufgeklärt wurde, auch eine Verb. $C_{18}H_{16}O_4$ erhalten worden, welche *β-Äthylbenzoylformoïn* ist. Dieselbe wird in theoretischer Ausbeute gewonnen, wenn man das Benzoylformoïn in alkoh. Lsg. mit Salzsäuregas behandelt. Auf analoge Weise werden andere Monoalkylverbb. hergestellt. Dieselben besitzen schwach saure Eigenschaften; ihr Wasserstoff wird durch Säureradikale leicht ersetzt, und ebenso läfst sich auch ein zweites Alkoholradikal durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen einführen. Die so entstehenden Dialkylderivate geben bei der Einw. von konz. Schwefelsäure den zuerst eingeführten Alkylrest ab, und es entstehen neue Monoalkylformoïne, welche von den isomeren Ausgangsprodd. durchaus verschieden sind. Die für das Benzoylformoïn aufgestellte Konstitutionsformel, $C_6H_5.CO.CH(OH)CO.CO.C_6H_5$, würde an sich mit diesen Umwandlungen im Einklang stehen. Die grofse Leichtigkeit jedoch, mit welcher das Benzoylformoïn zwei, die durch A. und HCl gewonnenen Monoalkylderivate eine Acetylgruppe aufnehmen und wieder abspalten, spricht dafür, dafs dasselbe in der tautomeren Form $C_6H_5.C(OH):C(OH).CO.CO.C_6H_5$ reagiert. Hätten ferner die Säurederivate der Monoalkylformoïne die Formel $C_6H_5.CO\\R.CO>C.(OR).CO.CO.C_6H_5$, so mufste theoretisch das Benzoyl gerade so leicht abspaltbar sein, wie das neu eingeführte Säureradikal, was nicht der Fall ist. Hierzu kommt als bestätigendes Moment der Umstand, dafs das von GOLDSCHMIDT und MEISLER zum Nachweis von freien Hydroxylgruppen in tautomeren Verbb. empfohlene Phenylisocyanat mit Methylbenzoylformoïn einen gut krystallisierenden Phenylcarb-

aminsäureester giebt, und schliefslich spricht auch das Verhalten des Diäthyl- u. d α-Äthylbenzoylformoïns gegen Brom für die Annahme der dihydroxylierten Form mit doppelter Bindung. Diese Erwägungen führen zu folgenden Konstitutionsformeln:

1. Für die durch A. und Salzsäure dargestellten Monoalkylderivate:

$$C_6H_5.C(OH):C(OR).CO.CO.C_6H_5 \quad (\beta\text{-Alkylbenzoylformoïn});$$

2. Für die aus letzteren erhaltenen Säurederivate:

$$C_6H_5C(O.COR):C(OR).CO.CO.C_6H_5;$$

3. Für die dialkylierten Benzoylformoïne:

$$C_6H_5.C(OR_1):C(OR).CO.CO.C_6H_5;$$

4. Für die aus letzteren mit H_2SO_4 entstehenden Monoalkylderivate:

$$C_6H_5.C(OR_1):C(OH).CO.CO.C_6H_5 \quad (\alpha\text{-Alkylbenzoylformoïn}).$$

β-Äthylbenzoylformoïn, $C_6H_5.C(OH):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$ (s. l. c.), wird m konz. Kali- oder Natronlauge in gelbe Alkalisalze umgesetzt. Konz. Salpetersä oder Bromwasser oxydieren zu Diphenyltetraketon. Das *Acetylderivat*, bildet b 121—122° schm. Prismen. *Benzoylderivat*, F. 147°. Das *p-Toluylderivat*, beim Schütt mit p-Toluylchlorid erhalten, schm. bei 125—126°, das *Cuminoylderivat* mit Cumin chlorid, bei 108—109°. Sämtliche Säurederivate werden mit Säuren oder Alkali leicht unter Abspaltung des eingetretenen Säurerestes verseift. Der aus Phenyl cyanat und β-Äthylbenzoylformoïn durch Erhitzen im Rohre mit etwas Benzol a 140—150° erhaltene *Phenylcarbaminsäureester*, $\begin{matrix} C_6H_5.C:C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5 \\ \dot{O}.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$, kry in perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen, F. 159—160°.

β-Methylbenzoylformoïn wird in analoger Weise, wie die Äthylverb. darges und verhält sich ebenso. *Acetylderivat*, Prismen, F. 95°; *Cuminoylderivat*, Pri F. 112°.

β-Amylbenzoylformoïn bildet gelbe Nadeln. *β-Benzylbenzoylformoïn*, g Nadeln, F. 182—183°. *β-Äthyl-p-toluylformoïn* wird durch Einleiten von Salz in eine alkoh. Lsg. von p-Toluylformoïn erhalten; krystallisiert aus Lg. in gel bei 140—146° schm. Blättchen. Das *Benzoylderivat* ist ein amorphes Harz.

$\alpha\beta$-Diäthylbenzoylformoïn, $C_6H_5.C(OC_2H_5):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$, entsteht dur Kochen von β-Äthylbenzoylformoïn in alkoh. Lsg. mit der äquimolekularen Men Natriumalkoholat und Jodäthyl, F. 83—84°. Verhält sich gegen Alkalien u. Säur vollkommen neutral.

Wird der Körper in konz. Schwefelsäure eingetragen und die grüngelb fluor zierende Lsg. mit Eiswasser verd., so scheidet sich *α-Äthylbenzoylformoïn*, C_6H_5 $C(OC_2H_5):C(OH).CO.CO.C_6H_5$, aus. Gelbe, monokline Prismen aus A., F. 137—13 Der Körper wird von Alkali gel. und durch Säuren unverändert wieder abgeschied mit A. und Salzsäure wird die Diäthylverb. zurückgewonnen. *Acetylderivat*. Bei d Behandlung des α-Formoïns mit Essigsäureanhydrid entsteht neben einem nic untersuchten, bei 134° schm. Körper als Hauptprodukt die Acetylverb., F. 114—115°.

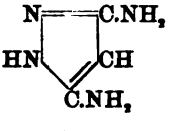
Das *Bromid*, $C_6H_5CBr(OC_2H_5).CO.CO.CO.C_6H_5$, bildet sich sowohl aus dem Di äthyl-, als aus dem α-Äthylbenzoylformoïn beim Schütteln mit der berechneten Men Brom in W., hochgelbe Tafeln oder Prismen aus Bzl. + Lg., F. 101—102°. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich der, dafs die intermediär gebildeten Dibromide $C_6H_5.C.Br(OC_2H_5).CBr(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$, resp. $C_6H_5.CBr.(OC_2H_5).CBr(OH).CO.CO.$ C_6H_5, Bromäthyl, bezw. Bromwasserstoff abspalten. — *α-Methyl-β-äthylbenzoylformoïn* entsteht durch Kochen der β-Äthylverb. in methylalkoh. Lsg. mit Natriummethylat u. Jodmethyl, F. 105°; wird von konz. H_2SO_4 in *α-Methylbenzoylformoïn* übergeführt.

Diacetylbenzoylformoïn, $C_6H_5.CO(CH_3.CO):CO(CH_3.CO).CO.CO.C_6H_5$, F. 158°, aus Essigsäureanhydrid und Benzoylformoïn, ist, wie erwähnt, leicht verseifbar. In den Mutterlaugen findet sich eine isomere Diacetylverb., F. 124—125°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 706—19. 19/3. [8/3.] Upsala. Univ.-Lab.) MEYER.

A. T. Mason und **G. R. Winder**, *Einwirkung von Benzylamin auf Chloressigsäureäthyläther*. (J. Chem. Soc. London **65**. 187—91. — C. **94**. I. 550.) ARENDT.

A. T. Mason und **G. R. Winder**, *Kondensationsprodukte aus Benzylamin und mehreren aromatischen Aldehyden*. (J. Chem. Soc. London **65**. 191—93. — C. **94**. I. 550.) ARENDT.

R. von Rothenburg, *Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril*. Wird zu einer Lsg. von 1 Mol. Cyanessigester in der fünffachen Menge A. langsam 1 Mol. Hydrazinhydrat zugefügt und das Gemisch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, so scheidet sich *Cyanacetylhydrazin*, $N:C.CH_2.CONHNH_2$, ab. Farblose Prismen aus A., F. 114,5—115°. Ist in der K. in Alkalien und Säuren unzers. l., zerfällt in der Wärme in Hydrazin, Malonsäure und Ammoniak. Mit Benzaldehyd bildet sich *Cyanacetylbenzalhydrazin*, $N:C.CH_2.CONHN:CHC_6H_5$, F. 174,5°; beim Lösen in h. Aceton *Cyanacetylisopropylenhydrazin*, $N:C.CH_2.CONHN:C(CH_3)_2$; mit Salicylaldehyd *Cyanacetylorthooxybenzalhydrazin*, $N:C.CH_2.CONHN:CHC_6H_4OH$, F. 169°; mit Brenztraubensäureäthylester *Cyanacetylhydrazonbrenztraubensäureäthylester*, $N:C.CH_2.CONHN:C(CH_3)COOC_2H_5$, F. 144°, mit Acetessigester *Cyanacetylhydrazonacetessigsäureäthylester*, $N:C.CH_2.CONH.N:C(CH_3)CH_2.COOC_2H_5$, F. 98°; mit Essigsäureanhydrid *Cyanacetylacetylhydrazin*, $N:C.CH_2.CONH:NH.CO.CH_3$, F. 172°; mit Benzolsulfochlorid *Cyanacetylbenzolsulfonylhydrazin*, $N:C.CH_2.CONHNH.SO_2C_6H_5$, F. 176°. Das Acetessigesterderivat geht schon bei Wasserbadtemperatur über in symm. *Dicyanacetylhydrazin*, $N:C.CH_2CONH.NH.COCH_2.C:N$, F. 162°, welches auch mittels Jod aus dem einfachen Hydrazin erhalten werden kann. Bei der Einw. von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester in alkal. Lsg. entstehen rote Krystalle vom F. 156°, wahrscheinlich *Formazylcyanid*, $N:C.C\begin{cases}N.NHC_6H_5\\N:NC_6H_5\end{cases}$. Eine Überführung des Cyanacetylhydrazins in ein Pyrazolonderivat durch Erhitzen gelang nicht. Während Cyanessigester nur mit Hydrazinhydrat, nicht auch mit Hydrazinacetat reagiert, wirkt Malonitril auf beide schon in der Kälte unter Bildung von *(3,5)-Diamidopyrazol* ein. Dasselbe konnte nur als braunes Öl in unreinem Zustande erhalten werden; giebt mit Eisenchlorid einen violetten Farbstoff. Benzaldehyd fällt aus der alkoh. Lösung *Dibenzaldiamidopyrazol*; zers. sich bei 170°. Das Pikrat, rötliche Blättchen, zers. sich über 250°. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte *Hydrazinpikrat* krystallisiert in hellgelben, bei 184° schm. Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 685—91. 19/3. [1/3.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.



R. von Rothenburg, *Säureimide und Hydrazinhydrat. (n)-Amidophtalimid*, $C_6H_4\begin{cases}C:N.NH_2\\>O\\CO\end{cases}$, bildet sich als weißes, wl. Pulver, F. 250—251°, beim Kochen äquivalenter Mengen von Phtalimid und Hydrazinhydrat oder Acetat in alkoh. Lsg. Das beim Schütteln mit Benzaldehyd in wss. Lsg. entstehende *(n)-Benzalamidophtalimid* ist fast ganz unl. und bei 250° noch völlig unverändert. Beim Kochen des Amidophtalimids mit Aceton bildet sich *(n)-Isopropylenamidophtalimid*, swl. und jenseits 260° schm. Behandelt man Succinimid unter denselben Bedingungen, wie Phtalimid oder direkt mit absolutem Hydrazinhydrat, so wird die Imidogruppe nicht

durch die Hydrazogruppe ersetzt, was vielleicht dadurch bedingt wird, daſs Phtalimid (I.) unsymmetrisch, Succinimid (II.) dagegen symmetrisch konstituiert ist.

I. $C_6H_4<^{C:NH}_{CO}>O$ II. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 691—92. 19/3. [1/3.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

C. D. Harries, *Über tertiäre und quaternäre aromatische Hydrazine.* E. FISCHER (LIEBIG's Ann. **239**. 251) hat gezeigt, wie man analog der Darstellungsweise von Monomethylanilin aus Natriumacetanilid und Jodmethyl zu tertiären Hydrazinen gelangen kann. Da sich aber die Acetylgruppe in dem Phenylmethylacetylhydrazin nur unter Zerfall des Moleküls herausnehmen läſst, so wurden die Verss. mit der Formylverb. vorgenommen, aus welcher sich die Formylgruppe leicht abspalten läſst. Das *Phenylmethylformylhydrazin*, $C_6H_5.NH.NCH_3.CHO$, K_{11}. 183—185°, erstarrt zu einer weiſsen, in A., Ä., Bzl. ll., in Lg. und W. wl., bei 50—51° schm., krystallin. Masse, deren Natriumverb. nach FISCHER's Angaben methyliert in *Phenyldimethylformylhydrazin*, $C_6H_5NCH_3.NCH_3.CHO$, ein wasserklares Öl, K_7. 147—148°, übergeht. Letzteres wird in alkoh. Lsg. mit rauchender Salzsäure gespalten. *Phenyldimethylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_3)NH(CH_3)$, aus dem ferrocyanwasserstoffsauren Salz durch Alkali freigemacht, ist eine hellgrüne, lichtbrechende Fl., welche FEHLING'sche Lsg. selbst beim Kochen kaum, Silbernitrat dagegen schon in der Kälte reduziert. K_7. 93—94°. Mit Chlorkalklsg. entsteht eine charakteristische rosenrote Färbung. Mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man die Nitrosoverb. $C_6H_5NCH_3.NCH_3.NO$, ein dunkelrotes, dickflüssiges Öl, welches bei der Dest. im Vakuum, sowie beim Behandeln mit starken Säuren das tertiäre Hydrazin zurückbildet, gegen Alkalien dagegen sehr beständig ist. Die Reduktion der Nitrosogruppe gelang nicht. Bei der Behandlung mit Zinkstaub entstand Methylanilin und Methylhydrazin. Die Benzoylverb. der Base krystallisiert in groſsen, bei 103—104° schmelzenden Blättern. Die Methylierung des tertiären Hydrazins mit Jodmethyl in äther. Lsg. führt zum *Phenyltrimethylhydrazin*, $C_6H_5.N(CH_3).N(CH_3)_2$, welches mittels Benzoylierung in alkalischer Acetonlsg. von der unveränderten tertiären Base getrennt wird. Farbl., nach Cedernholz riechendes Öl. K_8. 93—94°, wird von FEHLING'scher Lsg. auch in der Wärme nicht, von Silbernitrat schon in der Kälte reduziert. Beim Kochen in alkoh. Lsg. tritt schon teilweise Zers. in Dimethylanilin und wahrscheinlich Dimethylamin ein. Das Hauptprod. der Einw. von Jodmethyl auf die tertiäre Base, das *Phenyldimethylazoniumjodid*, $C_6H_5N(CH_3)_2JNHCH_3$, scheidet sich aus der äther. Lsg. vollständig ab, schm. bei 145° und giebt mit Silberoxyd die stark alkal. freie Azoniumbase. — Homologe tertiäre Hydrazine lassen sich aus der Natriumverb. des Phenylmethylformylhydrazins mit anderen Jodalkylen herstellen. *Phenylmethyläthylformylhydrazin*, K_{12}. 169°. *Phenylmethyläthylhydrazin*, K_8. 101—102°, verhält sich wie die entsprechende Methylverbindung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 696—702. 19/3. [5/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

H. Limpricht, *Über Thiosulfosäuren und Sulfinsäuren.* Die folgenden Unterss. wurden von HYBBENETH, HENRICHSEN, v. ULATOWSKI, WEHNER, HOMANN und HELLE ausgeführt u. bestätigen im wesentlichen die von R. OTTO auf dem gleichen Gebiet vertretenen Ansichten.

1. m-Nitrobenzolthiosulfosäure, $C_6H_4(NO_2)(SO_2SH)$ (F. 164°, weiſse Blättchen, ll. in W.; scheidet beim Erwärmen mit Säuren Schwefel ab), erhalten aus dem Bariumsalz, $[(C_6H_4(NO_2)(SO_2S)]_2Ba + 2{,}5H_2O$ (kugelige Aggregate), mittels H_2SO_4. Letzteres wird in zunächst noch nicht reinem Zustande durch Einw. von Nitrobenzolsulfonchlorür auf Bariumsulfhydrat (frisch dargestellt, frei von anderen Sulfiden u. Baryt-

hydrat) gewonnen. Es bildet sich hierbei zuerst sulfinsaures Salz, das durch Aufnahme von während der Rk. ausgeschiedenem Schwefel in das Thiosalz übergeht. Zur Reinigung wurde das Bariumsalz in das Salz der Sulfinsäure und dieses wieder in das der Thiosäure verwandelt. — 2. m-Nitrobenzolsulfinsäure, $C_6H_4(NO_2)(SO_2H)$ F. 98°, farbl. oder schwach gelbliche, glzd., flache Nadeln, ll. in W., Weingeist; l. in Ä., unl. in Bzl.; Lackmuspapier zunächst gerötet, dann gebleicht), erhalten u. a. durch Zersetzung der Nitrobenzolthiosulfosäure durch eine Säure, durch Behandeln einer Lsg. von Nitrobenzolsulfonchlorür in CS_2 oder Bzl. mit $AlCl_3$, ferner durch Zers. des Nitrobenzolsulfonchlorürs mit neutralem schwefligsauren Natrium (**92.** I. 315) und rein durch Zerlegung des Silbersalzes mit verd. Salzsäure; färbt sich beim Lösen in konz. H_2SO_4 erst nach Zusatz von einem Tropfen Phenol tiefblau; liefert folgende Verbindungen:

a. Kaliumsalz, $C_6H_4(NO_2)(SO_2K)$, mikr. Prismen, ll. in W.; b. Natriumsalz, $C_6H_4(NO_2)(SO_2Na) + 2H_2O$, Blättchen aus A.; c. Bariumsalz, $[C_6H_4(NO_2)(SO_2)]_2Ba + 4H_2O$ und H_2O, Nadeln, ll. in W.; d. Silbersalz, $C_6H_4(NO_2)(SO_2Ag)$, schwach gelbl. Nadeln, swl. in kaltem W., l. in sd. W.; e. Äthylverb., $C_6H_4(NO_2)(SO_2.C_2H_5)$ (F. 100°, Prismen aus A.; Otto); f. Äthylenverb., wahrscheinlich $C_6H_4(NO_2)SO_2—CH_2.CH_2—SO_2(NO_2).C_6H_4$ (F. 226°, Prismen aus h. A.); g. Phenylhydrazinverb., $C_6H_4(NO_2)(SO_2H.H_2N_2C_6H_5)$ (F. 131°, weiße, glzd. Nadeln aus W.). — 3. Phenylnitrobenzolsulfazid, $C_6H_4(NO_2)(SO_2.H_2N_2C_6H_5)$ (F. 154°, hellgelbe Nadeln, ll. in A.), aus Phenylhydrazin und Nitrobenzolsulfonchlorür in absol. alkoh. Lsg. und Zusatz von etwas Na_2CO_3. — 4. *m-Amidobenzolthiosulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)(SO_2SH)$ (F. 167°, weiße Prismen, ll. in W., wl. in A.), erhalten durch Eintragen von Nitrobenzolsulfonchlorür in eine konz. wss. Lsg. von Ammoniumsulfhydrat, Überführen des Ammoniumsalzes zunächst in das Bariumsalz, dann in das Bleisalz und Zerlegen dieses mittels H_2S, giebt beim längeren Erwärmen auf 100—110° ein Harz, scheidet, mit Säuren erwärmt, die Hälfte des Schwefels ab, liefert als Derivate:

a. *Kalium-, Natrium-, Ammoniumsalz*, sirupförmig, ll. in A.; b. *Bariumsalz*, $[C_6H_4(NH_2)SO_2S]_2Ba$, grauweiß, amorph, sll. in W., durch absol. A. gefällt; c. *Bleisalz*, $[C_6H_4(NH_2)SO_2S]_2Pb$, sternförmig gruppierte Nadeln aus h. W., hellbrauner Nd. mittels basisch. Bleiacetat; d. *Silbersalz*, grauer, amorph. Nd. — 5. *m-Amidobenzolsulfinsäure*, $C_6H_4(NH_2)(SO_2H)$ (Z. 210°; weiße Prismen oder Nadelbüschel aus h. W.; wl. in k. W.; ll. in h. W.; unl. in A., Ä.), erhalten aus amidobenzolthiosulfosaurem Natrium mittels Natriumamalgam, nimmt bei der Digestion mit gelbem Schwefelammonium Schwefel unter Bildung von Amidobenzolthiosulfosäure auf; spaltet sich beim Erhitzen mit W. auf 140° oder Erwärmen mit Säuren in Amidobenzolsulfosäure, *Amidobenzoldisulfoxyd*, $C_6H_4(NH_2)—S_2O_2—(NH_2)C_6H_4$ (Harz, resp. Nadeln aus A. mittels W.), und W. nach der Gleichung:

$$3C_6H_4(NH_2)SO_2H = [C_6H_4(NH_2)]_2S_2O_2 + C_6H_4(NH_2)(SO_3H) + H_2O.$$

Derivate der m-Amidobenzolsulfinsäure: a. *Alkalisalze*, sll. in W.; b. *Bariumsalz*, undeutlich krystallinisch; c. *Bleisalz*, Kryställchen; d. *Silbersalz*, $C_6H_4(NH_2)SO_2Ag$, mikr. farbl. Prismen, sternförmig, aus h. Lsg.

Derivate des Amidobenzoldisulfoxyds: a. *HCl-Salz*, $[C_6H_4(NH_2)]_2S_2O_2.2HCl$, Nadeln, sternförmig, ll. in W., verd. A.; b. *HBr-Salz*, Prismen.

6. Nitrobenzoldisulfoxyd, $C_6H_4(NO_2)—S_2O_2—C_6H_4(NO_2)$ (F. 123°, schwach gelbliche Nadeln, ll. in sd. A.), erhalten aus der Nitrobenzolsulfinsäure durch Zerlegung mit Säuren (Erwärmen):

$$3C_6H_4(NO_2)(SO_2H) = (C_6H_4(NO_2)]_2S_2O_2 + C_6H_4(NO_2)SO_2H + H_2O,$$

spaltet sich beim Kochen mit wss. Alkalien oder Barytwasser in nitrobenzolsulfinsaures Salz und *Nitrobenzoldisulfid*, $C_6H_4(NO_2)—S_2—C_6H_4(NO_2)$ (F. 82°, gelbe Kry-

stalle aus sd. A.; zunächst Harz). — 7. m-Nitrophenyltolylsulfon, $(NO_2)C_6H_4—SO_2—C_6H_4.CH_3$ (F. 93°, Nadelbüschel, ll. in h. A.), erhalten als Nebenprod. aus m-Nitrobenzolsulfonchlorür, $AlCl_3$, Toluol u. CS_2; hauptsächlich entsteht hierbei Nitrobenzolsulfinsäure (s. o.); wird mittels Chromsäure in Eg. zu Nitrophenylsulfonbenzoësäure, $(NO_2)C_6H_4—SO_2—C_6H_4.CO_2H$ (F. 269°, weifse, mikr. Nadeln, resp. gröfsere Krystalle aus h. A.) oxydiert, welch letztere das Bariumsalz, $[(NO_2)C_6H_4—SO_2—C_6H_4.CO_2]_2Ba + 2H_2O$ (Nadelbüschel, ll.), und das Silbersalz (weifse, mikr. Warzen, swl. in W.) liefert. (Liebig's Ann. **278**. 239—60. 10/2. [5/1.].) Wachter.

H. v. Pechmann und **Ludwig Frobenius**, *Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine.* Durch Einw. von Benzoylchlorid, bezw. Essigsäureanhydrid auf alkal. Lsgg. aromatischer Diazoverbb. entstehen acidylierte Nitrosamine, z. B.:

$$C_6H_5NNa.NO + C_6H_5COCl = NaCl + C_6H_5N(COC_6H_5).NO.$$

Diese Nitrosanilide sind identisch mit denen, welche O. Fischer durch Einw. von salpetriger Säure auf Säureanilide dargestellt hat. Durch Reduktion werden diese Verbb. nicht in Hydrazine, sondern unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Säureanilide übergeführt. *Benzoyl-p-tolylnitrosamin* verpufft bei 74—75°, ist unl. in W., wl. in A., Eg., l. in Ä., Aceton. Chlf. u. Essigester. *Benzoylphenylnitrosamin* schm. und verpufft bei 75—76°. *Acetyl-p-tolylnitrosamin*, F. 80°, ist identisch mit der von O. Fischer auf anderem Wege gewonnenen Verb. Nach diesen Rkk. kommt dem Diazobenzol eine dem Acetanilid analoge Konstitution zu, es ist also als das Anilid der salpetrigen Säure aufzufassen. In der That gelingt es, durch Verseifung des Diazobenzols mit sd. NaOH neben den anderen Produkten die Anwesenheit von Alkalinitrit nachzuweisen. — Wenn umgekehrt dem Diazobenzol in freiem Zustande oder in Form seiner Salze die Formel $C_6H_5NH.NO$ zukommt, so sollten notorische Nitrosamine die Rkk. einer alkal. Diazolsg. zeigen. Solche Rkk. sind von Witt u. von Henriques mit den echten Nitrosaminen und primären Basen ausgeführt, aber nach Vff. nicht einwandfrei. Mit *Nitrosaniliden* läfst sich dagegen dieser Beweis bestimmt durchführen. In der That entsteht aus Acetylphenylnitrosamin u. p-Toluidin bei Anwendung äquimolekularer Mengen *Diazoamidobenzoltoluol*, F. 85°, neben Essigsäure. Dieselben Produkte entstehen bei der Einw. von Acetyl-p-tolylnitrosamin auf Anilin. Dafs bei diesen Rkk. primär Essigsäure abgespalten und Diazobenzol, bezw. Diazotoluol gebildet sein könnte, ist darum ausgeschlossen, weil die Acetylgruppe viel fester als die Nitrosogruppe im Molekül gebunden ist; wenn umgekehrt die Nitrosogruppe primär aus den Nitrosoaniliden abgespalten worden wäre, so hätte im ersten Falle lediglich Diazoamidotoluol, im zweiten Falle Diazoamidobenzol entstehen müssen. Auch gegen Phenole verhalten sich die Nitrosoanilide analog dem Diazobenzol, so entsteht aus Acetyl-p-tolylnitrosamin und Resorcin *p-Toluolazoresorcin*, F. 183—184° (das Diacetat schm. bei 98°), neben Essigsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 651—58. 19/3. [1/3.] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissensch.) Fromm.

H. v. Pechmann und **L. Frobenius**, *Zur Kenntnis des p-Nitrodiazobenzols.* Während nach C. Schraube und C. Schmidt (vergl. Seite 627) aus dem charakteristischen gelben Natriumsalz, $C_6H_4(NO_2).NNa.NO$, u. Jodmethyl der Stickstoffäther des Nitrodiazobenzols, d. h. *p-Nitrophenylmethylnitrosamin*, $C_6H_4(NO_2)NCH_3.NO$, entsteht, liefert nach Vff. das Silbersalz des Nitrodiazobenzols mit Jodmethyl den Sauerstoffäther, den *p-Nitrodiazobenzolmethyläther (p-Nitrobenzoldiazooxymethan)*, $C_6H_4.(NO_2).N:NOCH_3$, F. 83°. Dafs dieser Verb. die ihr zugeschriebene Formel zukommt, erhellt aus der Bildung von p-Nitrophenol bei der Behandlung mit Säuren, aus der Bildung von p-Nitrodiazobenzol bei der Einw. von Anilin und aus der Entstehung von p-Nitrobenzolazophenol durch Einw. von Phenol. Salzsaures Anilin

bildet mit dem Natriumsalz des Nitrodiazobenzols nicht p-Nitrodiazoamidobenzol, sondern einen neuen noch nicht näher untersuchten Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 672—73. 19/3. [5/3.] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

H. v. Pechmann und **L. Frobenius**, *Über aromatische Bisdiazoverbindungen.* (Vorl. Mittl.) Nach obenstehender Mitteilung entsteht aus Nitrosoacetanilid oder Nitrosobenzanilid u. Anilin in alkoh. Lsg. Diazoamidobenzol. Anders verläuft diese Rk. bei Ggw. von freiem Alkali. So reagieren Nitrosoacetanilid und Anilin unter Einw. von alkoh. KOH nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5N<^{COCH_3}_{NO} \\ C_6H_5N<^{NO}_{COCH_3} \end{matrix} + H_2N.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5N<^{COCH_3}_{N(OH)} \\ C_6H_5N<^{N(OH)}_{COCH_3} \end{matrix} >NC_6H_5 =$$

$$2C_2H_4O_2 + \begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5N:N \end{matrix} >NC_6H_5$$

unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung von *Bisdiazobenzolanilid (Benzoldiazoanilindiazobenzol)*, welches bei 80—81° verpufft, wl. in Ä. und A., ll. in Bzl. und Chlf. ist. Analog entsteht *Bis-p-diazotoluol-p-toluid*, welches bei 88° verpufft und durch Schlag explodiert, aus Nitrosoacetat-(benz)-toluid und p-Toluidin. Die letztere Verb. entsteht auch aus p-Diazoamidotoluol und Diazo-p-toluolchlorid und wird am besten dargestellt aus Toluidin und Diazotoluolchlorid, $2C_7H_7N:NCl + H_2N.C_7H_7 = (C_7H_7N:N)_2N.C_7H_7 + 2HCl$, wenn die Komponenten in alkoh.-alkal. Lsg. auf einander wirken. Durch verd. Säuren wird das Bis-p-diazotoluol-p-toluid in Stickstoff, p-Kresol und p-Toluidin gespalten, was als Beweis für die Richtigkeit der Konstitutionsformel dienen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 703—6. 19/3. [8/3.] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Ludwig Wenghöffer, *Über Dulcin.* Dieser neue Süfsstoff, das *p-Phenetolcarbamid*, $CO<^{NH_2}_{NH.C_6H_4OC_2H_5}$, wurde 1883 von BERLINERBLAU durch Einw. von K-Cyanat auf salzsaures p-Phenetidin, $C_6H_4<^{NH_2.HCl}_{OC_2H_5}$, dargestellt. Wegen der Kostspieligkeit u. Giftigkeit des K-Cyanats war dieses Verf. technisch nicht ausführbar. 1891 liefs sich BERLINERBLAU folgendes andere Verf. patentieren: Eine Lsg. von 1 Teil p-Phenetidin in der 2—3-fachen Menge Bzl. oder Toluol trägt man allmählich in 2,5 Tle. einer 20%igen Benzol- oder Toluollsg. von Carbonylchlorid ein, wobei sofort unter Abscheidung von salzsaurem Phenetidin folgende Rk. eintritt:

$$COCl_2 + 2NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 = CO<^{Cl}_{NH.C_6H_4OC_2H_5} + C_6H_4<^{NH_2.HCl}_{OC_2H_5}.$$

Man filtriert nach ½—1-stündigem Stehen, leitet in das Filtrat NH_3-Gas oder schüttelt es mit NH_3-Wasser, trennt NH_4Cl von der Dulcinlösung, destilliert das Lösungsmittel ab, wäscht das Dulcin mit k. W. und krystallisiert es aus sd. W. um. Arbeitet man in konz. Lsgg., so tritt leicht Selbsterhitzung ein, und es entsteht neben Dulcin Di-p-phenetolharnstoff, $CO(NH.C_6H_4OC_2H_5)_2$. Nach den Erfahrungen von Dr. F. VON HEYDEN Nachf. entsteht beim Arbeiten im Grofsen nach diesem Verf. das von BERLINERBLAU angenommene hypothetische p-Phenetidincarbonylchlorid nicht oder nur in sehr geringer Menge, sondern vielmehr *p-Äthoxyphenylisocyanat*, $CO=NC_6H_4OC_2H_5$, das nun seinerseits mit NH_3 p-Phenetolcarbamid (Sucrol syn. Dulcin) bildet.

Unabhängig von dieser Beobachtung fand die Firma J. D. RIEDEL, dafs p-Äthoxyphenylisocyanat beim Eintragen in überschüssiges konz. NH_3 glatt in p-Phenetolcarbamid umgewandelt wird:

$$CO{=}NC_6H_4OC_2H_5 + NH_3 = CO{<}^{NH_2}_{NH.C_6H_4OC_2H_5}.$$

Gleichzeitig wurde beobachtet, daſs das bisher schwer darstellbare p-Äthoxyphenylisocyanat leicht entsteht durch Überleiten von $COCl_2$ über geschm. salzsaures p-Phenetidin oder auf 230° erhitztes freies p-Phenetidin. Auch Di-p-phenetolcarbamid wird in geschm. Zustande bei 230° durch Überleiten von $COCl_2$ in p-Äthoxyphenylisocyanat übergeführt:

$$CO(NH.C_6H_4OC_2H_5)_2 + COCl_2 = 2CO{=}NC_6H_4OC_2H_5 + 2HCl.$$

Auch dieses Verf. wurde praktisch nicht ausgeführt. — Nach THOMS reagieren Harnstoff und p-Phenetidin wie folgt:

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} = CO{<}^{NH_2}_{NH.C_6H_4OC_2H_5} + NH_3.$$

Allein auf diese Weise ist die Ausbeute an Dulcin sehr gering. In sehr guter Ausbeute wird hingegen Dulcin erhalten, wenn man schm. salzsaures p-Phenetidin auf schm. Harnstoff einwirken läſst:

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2HCl} + CO(NH_2)_2 = CO{<}^{NH_2}_{NH.C_6H_4OC_2H_5} + NH_4Cl.$$

In nur geringer Menge entsteht, bei Überschuſs an $CO(NH_2)_2$ Di-p-phenetolharnstoff. Letzterer läſst sich glatt in Dulcin umwandeln, indem man ihn mit der äquival. Menge Harnstoff im Autoklaven mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt:

$$CO(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2 = 2CO{<}^{NH_2}_{NH.C_6H_4.OC_2H_5}.$$

Bei dieser Umwandlung von Di-p-phenetolharnstoff in Dulcin kann Harnstoff durch carbaminsaures oder käufliches kohlensaures NH_4 ersetzt werden. In allen Fällen ist die Ausbeute indes eine sehr geringe, da Di-p-phenetolharnstoff wie Dulcin durch das austretende W. bei der Rk.-Temperatur unter Druck in p-Phenetidin und CO_2, bezw. NH_4-Carbonat gespalten wird.

Nach Verss. von Dr. F. VON HEYDEN Nachf. erhält man auch gute Ausbeute an Dulcin, wenn man p-Phenetidin mit Acetylharnstoff erhitzt:

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2} + CO{<}^{NH_2}_{NH.CO.CH_3} = CO{<}^{NH_2}_{NH.C_6H_4.OC_2H_5} + CH_3CONH_2.$$

Auch durch Erhitzen von Carbaminsäurechlorid, Urethanen etc. mit p-Phenetidin läſst sich Dulcin darstellen.

Das Dulcin von J. D. RIEDEL, farblose Krystalle, F. 173—174°, l. in 800 Tln. W. von 15°, in 50 Tln. sd. W. und in 25 Tln. k. 90%ig. A. Bei anhaltendem Erhitzen mit W. wird es allmählich zersetzt in Di-p-phenetolharnstoff, der sich unter Trübung der Fl. ausscheidet, u. in NH_4-Carbonat. Es l. sich klar und farblos in konz. H_2SO_4. Geschmack: rein süſs. 250-mal so süſs wie Rohrzucker. Es wird bisher zu Marmeladen, Cakes etc. verwendet. Physiologische Verss. an Tieren und Menschen haben keinerlei störende Wirkungen auf den Organismus erkennen lassen. Nach EWALD traten bei einer täglichen Dose von 0,4 g und einer Gesamtdose von 8 g Dulcin bei einem leicht dyspeptischen Patienten keine unangenehmen Nebenerscheinungen auf. Auch durch sechs Monate hindurch fortgeführte Fütterungsverss. an Hunden haben die Unschädlichkeit des Dulcins erwiesen. — Rk.: Versetzt man wenig Dulcin mit 2—3 Tropfen reiner Carbolsäure u. 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4, erhitzt das Gemisch kurze Zeit zum Sd. und bringt den rötlichen Sirup in ein zur Hälfte mit W. gefülltes Probierrohr, so zeigt die erkaltete Fl. auf vorsichtigen Zusatz von NaOH oder NH_3 an der Grenze beider Schichten einen blauen Ring. Die blaue

Färbung teilt sich allmählich der ganzen Lauge mit. Andere Phenetidinderivate liefern übrigens die nämliche Rk. (Apoth.-Ztg. **9**. 200—202.) HEFELM.

Siro Grimaldi, *Einwirkung des Harnstoffes auf Chinone.* Phenanthrenchinon, $<\frac{C_6H_4.CO}{C_6H_4.CO}>$, reagiert leicht auf Harnstoff und giebt damit zwei Verbb., von denen die eine bei 299° schm. und die Zus. $C_{15}H_{10}N_2O_2$ hat, während die andere erst bei 320° schm. und die Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$ hat. Die erste Verb., die durch Behandlung von Phenanthrenchinon und Harnstoff in der Siedehitze in essigsaurer Lsg. entsteht, ist das *Monoureïd des Phenanthrenchinons* und die andere, durch Schmelzung der beiden Reagenzien dargestellt, entspricht dem *Diureïd.* Schmilzt man Phenanthrenchinon mit Sulfoharnstoff oder mit Ammoniumsulfocyanat, so erhält man das *Disulfoureïd*, $C_{16}H_{12}N_4S_2$. Auch das β-Naphtochinon, $C_6H_4<\frac{CH:CH}{CO.CO}>$, reagiert sowohl in essigsaurer Lsg. als beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff, hat dabei bis jetzt aber nur die Verb. $C_{11}H_8N_2O_2$ gegeben, entsprechend dem *Monoureïd des β-Naphtochinons.* Dieselbe Rk. tritt auch ein, wenn sich die Carbonyle in dem Benzolring in p-Stellung befinden. Mit dem p-Diphenylendiketon oder Anthrachinon erhält man durch Zusammenschmelzen mit Harnstoff bei ca. 300° die Verbindung $C_{15}H_{10}N_2O_2$, das *Monoureïd des Anthrachinons* und mit Chinon oder Benzochinon, $C_6H_4O_2$ bei 140—150° das *Monoureïd* des Chinons, $C_7H_6N_2O_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 129—31. [4/2.*].) SACHSSE.

Alex. Smith u. J. H. Ransom, *Über zwei stereoisomere Hydrazone des Benzoïns.* Während von allen bekannten stereoisomeren Hydrazonen nur das eine Isomere direkt, das andere indirekt, z. B. aus dem Ketonchlorid oder durch Umwandlung aus dem ersten dargest. werden kann, gelingt es, aus Benzoïn u. Phenylhydrazin direkt zwei stereoisomere Hydrazone darzustellen. Wenn man nach den Vorschriften von PICKEL und von VOGTHERR (**92**. I. 626), Benzoïn und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. auf einander wirken läfst und nach längerem Erhitzen den A. abdestilliert, erhält man nur das beständige, von diesen Autoren beschriebene, bei 155° schm. Monophenylhydrazon. Läfst man aber das Gemisch von Benzoïn, Phenylhydrazin und A. nach 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erkalten, so scheiden sich zwei Sorten von Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus h. PAe. von einander getrennt werden können. Neben dem bei 158—159° schm., als *α-Monophenylhydrazon* bezeichneten Produkt, welches mit dem von PICKEL dargestellten identisch ist, entsteht ein stereoisomeres *β-Monophenylhydrazon* vom F. 106°. Letzteres kann bequemer gewonnen werden, wenn man 20 g Benzoïn und 10 g Phenylhydrazin in 200 ccm 95%ig. A. l., 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann 12 Stunden läfst; es scheiden sich nur Krystalle der β-Verb. und aus dem Filtrat hiervon nach kurzem Schütteln solche der α-Verb. aus. Erwärmt man gleiche Moleküle Benzoïn und Phenylhydrazin kurze Zeit ohne Lösungsmittel über freier Flamme, bis sich kein Wasserdampf mehr entwickelt, so erhält man durch Krystallisieren des entstandenen dicken Öles aus A. nur Krystalle der β-Verb.

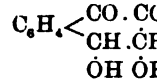
Die Zus. und das kryoskopisch in Benzollsg. bestimmte Molekulargewicht beider Verbb. sind identisch. Die Verbb. sind einander sehr ähnlich; sie bilden weifse, gegen Luft und Licht unempfindliche Nadeln. In warmer Essigsäure l. sich beide Modifikationen, aber die β-Verb. krystallisiert aus der essigsauren Lsg. nicht aus. In absolutem A. l. sich 2,2% des α- und 8,8% des β-Hydrazons. In verd. Mineralsäuren sind beide Verbb. unl. Beide werden durch einen Überschufs von Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. in das bei 225° schm. *Diphenylhydrazon des Benzils* verwandelt. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd gehen beide Verbb. unter Verlust von W. in die bei 215—216° schm. Substanz $C_{47}H_{36}N_4$ über, die wahrscheinlich nach der Gleichung entsteht:

$$2C_{20}H_{18}N_2O + C_6H_5.COH = C_{47}H_{36}N_4 + 3H_2O.$$

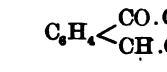
Die β-Modifikation kann in die α-Modifikation umgewandelt werden, wenn m sie mehrere Stunden mit zwei Molekülen Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. erwä Die umgekehrte Umwandlung ist noch nicht mit Sicherheit gelungen. Bemerke wert ist, daſs die entsprechenden raumisomeren Oxime des Benzoïns genau dens Unterschied im F. besitzen wie die Hydrazone. (Amer Chem. J. **16**. 108—15. Fe Crawfordsville. Indiana.) BODLÄNDER.

E. Nölting, *Die Chemie des Naphtalins.* Vf. bespricht die industrielle B deutung, welche das Naphtalin und seine Derivate gewonnen haben, dank den u geheuren Fortschritten, welche in der Darstellung der letzteren seit zwei Dezenn gemacht wurden, u. empfiehlt zum Studium und zur Orientierung auf diesem Geb das jüngst erschienene Werk von REVERDIN u. FULDA („Tabellarische Übersicht d Naphtalinderivate"). (Mon. scient. [4.] **8**. I. 178—80. März.) MUHLERT.

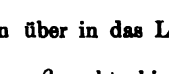
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Sä auf Chinon. (V. Mitteilung.) Über die Einwirkung von Chlorkalk auf Monochl Monobrom- u. Dichlor-β-naphtochinon.* Von **Th. Zincke** u. **W. Schmidt**. Währe aus dem β-Naphtochinon mit Chlorkalk die beiden Verbb.:



und

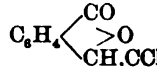


entstehen, geht das Nitro-β-naphtochinon über in das Lakton

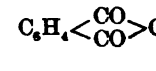


Auch Monochlor-, Dichlor- und Monobrom-β-naphtochinon bilden bei der Einw. v Chlorkalk andere Prodd., als das β-Naphtochinon selbst. Die Monochlorverb. bild dabei das Lakton der *α-Dichlor-β-oxy-o-hydroximmtcarbonsäure*, $C_{10}H_6Cl_2O_4$ (I welche aus Bzl.-Bzn. in feinen, prismatischen Nadeln, F. 157°, aus W. mit ein Mol. aq. krystallisiert; ist in den üblichen Lösungsmitteln ll. Natriumsalz, $C_{10}H$ $Cl_2O_4.Na$, körnig krystallinisch, wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt; Meth ester, $C_{10}H_5Cl_2O_4.CH_3$, groſse Tafeln aus Ä., F. 77°. Als Nebenprod. entsteht b der Chlorierung des Chlornaphtochinons stets ein Hydrindenderivat, das Diketon I

I.



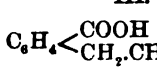
II.



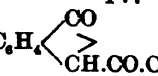
Auſserdem wurde in der von der Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ abfiltrierten sauren Fl. no *Chlorphtalsäure*, wahrscheinlich durch Oxydation des Chlornaphtochinons zu Phtal entstanden, aufgefunden; weiſse Nadeln, F. 158°, schm. unter Bildung des Anhydrid F. 148°, identisch mit der von AUERBACH aus Phtalsäure dargestellten Säure (F. 14 bis 150°. Anhydrid 140—143°).

Die Reduktion der einbasischen Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ mit Jodwasserstoff u. Phosph oder mit Natriumamalgam ergiebt die zweibasische *o-Hydroximmtcarbonsäure* (III. F. 163—164°. Beim Behandeln mit Barytwasser tauscht die chlorierte Säure (I beide Cl-Atome gegen Sauerstoff aus; es scheidet sich zunächst das gelbe Bariumsa einer zweibasischen Oxyketonsäure ab, dessen Zers. mit HCl das Lakton dieser S der *α-Keto-β-oxy-o-hydroximmtcarbonsäure*, $C_{10}H_8O_5$ (IV.), ergiebt.

III.

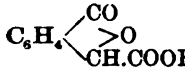


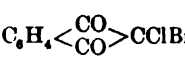
IV.

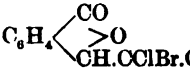


Feine, büschelförmig angeordnete Nadeln aus Eg., F. 246°. Die Säure ist in Chlf., Bzl., Bzn. wl., in A. und h. W. ll. Die zweibasische Oxysäure ist nicht beständig; beim Zersetzen des Bariumsalzes erhält man immer die Laktonsäure. Die *Hydroxylaminverbindung*, $C_{10}H_6(N.OH)O_4$, bildet kleine, farbl. Prismen, F. 167 bis 168°. Die Säure IV. geht durch Oxydation mit unterchloriger Säure leicht unter Abspaltung von CO_2 in das Lakton der *o-Oxyhomophtalsäure* oder *o-Mandelcarbonsäurelakton* V. über, welches auch aus der leicht zugänglichen *Isocumarincarbonsäure* dargestellt werden kann. Krystallisiert in seideglänzenden Blättchen, F. 151—152°; in W., A., Eg., Ä. ll. Der Methylester, breite, zu Rosetten angeordnete Nadeln aus A.-Bzn., schm. bei 54—55°. Die Reduktion der Laktonsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt *Homophtalsäure*, F. 177°.

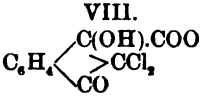
Das Monobrom-β-naphtochinon stimmt in seinem Verhalten gegen Chlorkalk durchaus mit dem Chlorderivat überein; es entsteht neben dem Hydrindenderivat VI. das Lakton der *α-Chlorbrom-β-oxy-o-hydroximmtcarbonsäure* VII., farblose, prismatische Nadeln, F. 175°, schwerer l., als die entsprechende Chlorverb. Dasselbe geht mit Barythydrat, wie letztere, in die Ketonsäure IV. über.

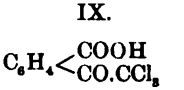
V. 

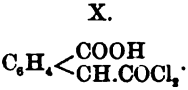
VI. 

VII. 

Anders verhält sich das Dichlor-β-naphtochinon. Hier entstehen bei der Einw. von Chlorkalk aufser dem *Dichlordiketohydrinden*, F. 124—125°, II. die *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure*, F. 127—128°, VIII, und die *Trichloracetophenoncarbonsäure*, IX.

VIII. 

IX. 

X. 

Erstere verschwindet bei Anwendung eines Überschusses von Chlorkalk gegen die beiden anderen Produkte. Das Diketochlorid geht mit Alkali in Dichloracetophenoncarbonsäure (X.) über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 733—44. 19/3. [8/3.] Marburg. Univ.-Lab.) MEYER.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Farbstoffe*. (J. Chem. Soc. London **65**. 182 bis 187. — C. **94**. I. 554.) ARENDT.

W. R. Dunstan und **E. F. Harrison**, *Beitrag zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. VIII. Über Pikrakonitin*. (J. Chem. Soc. London. **65**. 174—76. — C. **94**. I. 470.) ARENDT.

W. R. Dunstan, *Zur Kenntnis des Akonitins*. Veranlafst durch die Arbeit von M. FREUND und P. BECK (Seite 555), erinnert Verfasser daran, dafs er mit seinen Mitarbeitern der erste gewesen ist, welcher zeigte, dafs das Akonitin bei der Hydrolyse und beim Erhitzen im trockenen Zustande Essigsäure abspaltet, und das Alkaloid Pikrakonitin oder Isakonitin bildet (vgl. DUNSTAN und HARRISON, S. 470). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 664. 19/3. [1/3.].) FROMM.

Martin Freund und **Paul Beck**, *Zur Kenntnis des Akonitins* (vgl. Seite 555). Durch die Analyse verschiedener Präparate von Akonitin kommen die Verfasser zu Werten, welche keine Übereinstimmung mit den bisher für diese Verb. aufgestellten Formeln zeigen, und erteilen daher dem *Akonitin* die Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$. Das *Apoakonitin*, dessen von WRIGHT aufgestellter Formel die analytischen Werte der Vff. am nächsten kommen, existiert nach Vff. überhaupt nicht und verdankt die Aufstellung seiner Formel nur einer Anzahl falsch ausgefallener Analysen. Dafs das

Material, welches verarbeitet wurde, in der That Akonitin und nicht die Apobase ist, geht aus der völligen Identität seiner Salze mit denen, welche DUNSTAN für das Akonitin beschrieben hat, hervor. Das von PAUL und KINGZETT beschriebene *Japakonitin* fällt in seinen analytischen Werten mit der Formel der Vff. für Akonitin zusammen. Dafs dem Akonitin obige und nicht die doppelte Formel zukommt, wird durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol erwiesen. Das Akonitin enthält vier durch HJ abspaltbare Methylgruppen, seine Goldsalze wurden in den von DUNSTAN beschriebenen Modifikationen erhalten, sowohl die Analysen der Vff., als auch die DUNSTAN's stimmen auf die von Vff. vorgeschlagene Formel. Das Nitrat und das Bromhydrat sind durchaus identisch mit den bisher beschriebenen Akonitinsalzen. Sowohl aus den Goldsalzen, wie aus dem Bromhydrat wurde Akonitin regeneriert, und mit dem gleichen Erfolge wie früher analysiert. — Bei mehrstündigem Kochen mit W. geht das Akonitin in Lsg. u. zerfällt dabei. Aus der Lsg. wird *Essigsäure* abdestilliert, die erste aus dem Rückstand krystallisierende Verb. ist nach Vff. einheitlich und als *Pikroakonitinbenzoat*, F. 203—204°, anzusprechen. Das aus diesem Salz darstellbare *Pikroakonitin* enthält noch vier durch HJ abspaltbare Methoxylgruppen und ist identisch mit dem *Napellin* von EHRENBERG und PURFÜRST u. mit dem *Isakonitin* von DUNSTAN, sein Bromid schm. bei 282°, sein Chlorid schm. je nach der Darst. bei 217°, bezw. 270°, sein Jodhydrat bei 246°, sein Jodid bei 204 bis 205°, sein Nitrat zers. sich zwischen 240 und 250°. Nach dem obigen Benzoat krystallisiert aus dem Reaktionsgemenge *Pikroakonitinacetat* neben wenig Benzoat. Aus dem Rückstand nimmt Ä. nach dem Versetzen mit Soda *Pikroakonitin* verunreinigt mit etwas *Akonitin* auf. Der mit Ä. ausgeschüttelte alkalische Rückstand wird eingedampft, der Rückstand mit Chlf. ausgezogen. Aus dieser Lsg. vermochten Vff. *Akoninchlorhydrat* von denjenigen Eigenschaften, die DUNSTAN und PASSMORE für dasselbe beschrieben haben, zu isolieren, schreiben demselben aber die Formel $C_{25}H_{41}NO_2.HCl$ im Gegensatz zu genannten Autoren zu. Auch das Akonin enthält noch vier Methylgruppen. Wie Isakonitin, zerfällt auch Pikrakonitin in Akonin und Benzoësäure. Essigsäureanhydrid führt Pikrakonitin in eine Verb. $C_{33}H_{44}NO_{10}.CO.CH_3$, F. 255—256°, u. in eine amorphe, in A. l. Verb. über. — Nicht DUNSTAN, sondern EHRENBERG und PURFÜRST haben den Nachweis der Essigsäure bei der Spaltung des Akonitins zuerst geführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 720—33. 19/3.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Zur Kenntnis der in den pflanzlichen Zellmembranen enthaltenen Kohlehydrate.* (Landw. Jahrbb. **23**. 1—26. — C. **91**. II. 472 u. **94**. I. 689.) ARENDT.

F. W. Dafert, *Der Nährstoffbedarf des Kaffeebaumes.* Vf. teilt Aschenanalysen mit, die von den einzelnen Teilen des Kaffeebaumes ausgeführt wurden, woraus dann gewisse für die Düngung geltende Gesichtspunkte abgeleitet werden. (Landw. Jahrbb. **23**. 27—45. 12/3. Campinas Brasilien.) SACHSSE.

Hugo Schulz, *Über den Schwefelgehalt menschlicher und tierischer Gewebe.* (Zweite Mitt.) Vf. berechnet aus den durch mehrere Verss. gewonnenen Werten eine Mittelzahl von 1,1028% Schwefel in der trockenen Substanz eines gesunden menschlichen Muskels und für frische nicht getrocknete Muskulatur einen Schwefelgehalt von etwa 0,25%. Die höchsten Schwefelzahlen treten da auf, wo durch andauernde Nierenleiden die Möglichkeit einer ungenügenden Ausspülung der Gewebe vorliegt. Im Alter scheint der Schwefelgehalt der Gewebe zuzunehmen. Bei 5 Monate andauernder Fäulnis und Zers. des Muskelgewebes bleibt in einem mit Rindfleisch an-

gestelltem Vers. noch 1,1857%, also ein ganz nennenswertes Quantum Schwefel in der Masse zurück. Der Schwefelgehalt von in vacuo getrocknetem, fettfreiem Rindfleisch beträgt im Mittel zweier Verss. 0,9089%, in einer zur Fettextraktion lange Zeit mit Ä. behandelten Probe waren präformierte Sulfate nicht vorhanden. Vf. glaubt, dieses Ergebnis auf die Fortführung derselben durch das im Ä. enthaltene W. zurückführen zu müssen. Die in W. l. Sulfate ergeben bei einem bei 110° getrockneten Fleisch höhere Werte, als bei frischem Fleisch; die hohe Temperatur, der das Fleisch beim Trocknen ausgesetzt ist, ruft also Veränderungen im Verhältnis der in ihm vorhandenen Schwefelverbb. hervor. (PFLÜGER's Arch. **56**. 203 bis 212. Greifswald.) FROMM.

Giuseppe Vicarelli, *Acidität des Harns und die Paramilchsäure nach der Geburt.* Die Acidität des Harns steigt nach einer anstrengenden Niederkunft u. steht in einem gewissen Verhältnis zu der Energie und Dauer der Geburtsarbeit. Der stärkste Grad der Acidität findet sich 4—8 Stunden nach der Entbindung. Die Vermehrung der Acidität rührt von Milchsäure her. (Annali Chim. Farm. **19**. 129—42. März.) SACHSSE.

S. Toch, *Peptonbildung im Säuglingsmagen.* Vf. bestätigt die Angabe früherer Autoren, daſs im Magen von Neugeborenen u. Säuglingen Pepton aus Eiweiſskörpern der Milchnahrung gebildet wird. Der ½—1 Stde. nach der Milchaufnahme ausgeheberte Mageninhalt enthält keine freie Salzsäure, wohl aber Pepsin. Bei dem Mangel an freier HCl ist trotz der Ggw. von wirksamem Pepsin nicht anzunehmen, daſs das zu jener Zeit gebildete Pepton durch Pepsinverdauung entstanden ist. Auch die im Mageninhalte stets vorhandenen Mikroorganismen sind an der Bildung des Peptons nicht beteiligt, denn der sterilisierte Mageninhalt verdaute nach wie vor nach Zusatz von 0,3% HCl Fibrin. Es ist also die Peptonbildung im Magen der Kinder nicht Wirkung der Bakterien, sondern eines Enzyms. Mit Rücksicht auf die vom Vf. bestätigte Mitteilung von HAMMARSTEN, daſs beim Labprozeſs der Milch ein peptonartiger Körper abgespalten werde, glaubt Vf., daſs das vorgefundene Pepton durch die Wirkung des Labfermentes entstanden sei. Für die Praxis zieht Vf. den Schluſs, daſs es vollständig überflüssig sei, bei Erkrankungen des Magens im Säuglingsalter Pepsin, peptonisierte Milch oder andere derartige Präparate anzuwenden, da das Labenzym sowohl im gesunden als im kranken Säuglingsmagen enthalten ist. (Archiv für Kinderheilkunde **16**. 1; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1894. 179—80. 10/3.) SACHSSE.

Immanuel Munk, *Über den Einfluſs einmaliger oder fraktionierter Nahrungsaufnahme auf den Stoffverbrauch.* Nach ADRIAN gelangt beim Hunde bei fraktionierter Futteraufnahme ein gröſserer Teil des Eiweiſses zur Resorption u. zum Umsatz als bei einmaliger Aufnahme der Tagesportion. Vf. wiederholt diese Verss., grenzt aber dabei den Harn durch den Katheder ab und bestimmt den N- und Fettgehalt der aufgenommenen Nahrung sowohl, als auch des ausgestoſsenen Kotes. Durch diese Abänderung kommt Vf. zu dem entgegengesetzten Schluſs, daſs für die N-Bilanz und den Fleischansatz beim Hunde die einmalige Nahrungsaufnahme sich günstiger erweist, als die fraktionierte. Wird statt des Fleisches eine gemischte Kost — Fett, Kohlehydrate und Fleisch — verfüttert, so ist die N-Ausfuhr durch den Harn, die N- und Fettausstoſsung durch den Kot annähernd gleich bei einmaliger und fraktionierter Nahrungsaufnahme. — Für den Menschen treffen diese Verhältnisse nicht zu, da der Genuſs einer sehr groſsen Fleischration in einer Mahlzeit zu einer Überlastung des Darmkanals u. zu schlechterer Verwertung der Nahrung führt. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **32**. 193—95. 17/3. Berlin. Physiol. Lab. Landw. Hochsch.) FROMM.

Peter Albertoni und **Ivo Novi**, *Über die Nahrungs- und Stoffwechselbilanz des italienischen Bauers.* Die Verss. der Vff. betreffen eine Bauernfamilie, Mann,

Weib und 14-jähriger Knabe, welche ihre gewöhnliche Nahrung einnehmen. Die Beobachtungen, Analysen der Nahrung, des Harnes und des Kotes, werden zu verschiedenen Jahreszeiten, während der Arbeits- u. Ruhetage angestellt. Bei schlechteren ökonomischen Verhältnissen wird im Winter eine billigere, bei besseren Verhältnissen im Sommer eine teuerere Nahrung aufgenommen. Im Winter entsteht ein Defizit an assimiliertem Stickstoff, d. h. die Eiweifsstoffe werden mit der Nahrung in ungenügender Menge eingeführt. Im Sommer wird eine Sparung von Eiweifsstoffen beobachtet, so dafs der Organismus die im Winter erlittenen Verluste wieder ausgleicht. Dies bedeutet eine Umkehrung der physiologischen Zustände durch die ökonomischen Verhältnisse, da im Winter der Appetit reger und die Verdauungskraft gröfser ist. Der Mann verlor in drei Märztagen 54,93 g Eiweifs und sparte 100,99 g in den drei Augusttagen. Das Weib zeigte in zwei Wintertagen Eiweifsverlust, am dritten Tage Eiweifsersparnis, in den Sommertagen erhebliche Eiweifsersparnis. Der Knabe erhielt sich im Winter im Bilanzgleichgewicht und sparte im Sommer. Zwischen den Arbeits- u. Ruhetagen werden beträchtliche Unterschiede nicht gefunden. Alle Nährstoffe werden im Sommer bei der Arbeit in gröfseren Mengen als bei der Ruhe eingeführt, im Winter hat das umgekehrte Verhältnis statt; ein weiterer Beweis für die Umkehrung der physiologischen Bilanz. Die Menge der Nahrung entsprechender Calorien, wie sie aus der Summe assimilierter Nahrungsmittel resultiert, ist gröfser im Sommer wie im Winter. Das Verhältnis der im Harne ausgeschiedenen gepaarten Schwefelsäuren zu den präformierten a : b schwankte beim Manne zwischen 1 : 10 u. 11 : 26, beim Weibe zwischen 1 : 6 und 1 : 19, beim Knaben zwischen 1 : 6 u. 1 : 16. (Pflüger's Arch. **56**. 213—46. Bologna. Physiol. Univ.-Institut.) Fromm.

Bruno Mester, *Über Magensaft und Darmfäulnis*. Vf. hat das Verhalten der Darmfäulnis bei einem Hunde unter dem Einfluſs der Chlorentziehung während längerer Zeit beobachtet. Als Nahrungsmittel wurde dem Tiere nur Fleisch mit Fett und destilliertes W. gereicht; Kohlehydrate wurden fortgelassen, weil bei Ggw. derselben die Eiweifsfäulnis bedeutend behindert wird. Nach Ablauf von ca. 8 Tagen ging die Chlorausscheidung dauernd auf niedrigere Werte herab (von 0,28% NaCl auf 0,12%); als eigentlich „chlorfrei" konnte das Tier erst am elften Tage bezeichnet werden, von wo ab konstant der Chlorgehalt 0,01% NaCl entsprach. Dabei trat aber keine Steigerung der Ätherschwefelsäuren in dem Mafse auf, wie die Chlorverarmung zunahm. Die Ursache für das Fehlen einer erheblichen Zunahme der Darmfäulnis während des Chlorhungers ist in der Beschaffenheit der Nahrung selbst zu suchen. Jedesmal nach Verabreichung von faulem Fleische fand eine starke Zunahme der Darmfäulnis statt, welche sich an dem Verhältnis zwischen gepaarter u. präformierter Schwefelsäure einerseits, andererseits an der absoluten Menge der Ätherschwefelsäure kundgab, während an den anderen Tagen diese Werte wieder auf das frühere Niveau zurückgingen. Von dem Augenblicke an, wo der Hund neben faulem Fleisch Kochsalz erhielt, wo er also wie unter normalen Bedingungen Magensaft absondern konnte, blieb jede erhebliche Darmfäulnis aus, trotzdem nach wie vor massenhaft Fäulniserreger seinem Verdauungstraktus zugeführt wurden. Es machte sich überhaupt ein Einfluſs des verfütterten faulen Fleisches auf die Darmfäulnis so gut wie gar nicht mehr bemerkbar.

Die Darmfäulnis wird also unter normalen Verhältnissen in ihrer Existenz bedingt durch die zum gröfsten Teil zugleich mit der Nahrung in den Verdauungstraktus gelangten Fäulnisbakterien, im Grade ihrer Intensität reguliert durch die Salzsäure des Magensaftes. Demgemäfs erfährt sie eine Zunahme beim Abfall der Salzsäure, die besonders dann evident zu Tage tritt, wenn faules Fleisch weniger bedeutend sich zeigt, wenn an Fäulniserregern relativ armes Fleisch als Nahrung dient, während bei normalem Säuregehalt des Magensaftes selbst innerhalb weiter

Grenzen derartige Ungleichheiten in der Qualität der Nahrungsmittel ohne Einfluſs auf die Darmfäulnis bleiben. (Z. klin. Med. **24**. 441—57. Breslau. Med. Klin.) PROSK.

Franz Lehmann, O. Hagemann u. **N. Zuntz**, *Der Stoffwechsel bei dem Pferde.* ZUNTZ und HAGEMANN haben im Laufe mehrerer Jahre eine groſse Anzahl von Respirationsversuchen am Pferde angestellt, welche Aufschluſs geben sollten über die Art des Stoffwechsels während Ruhe und Arbeitsleistung. Diese Verss. wurden nach einer neuen Methode angestellt, und infolge dessen wurden von anderen Fachleuten, die zum Teil Respirationsversuche nach den bewährten Methoden von PETTENKOFER angestellt haben, gegen die Verss. der Vff. Einwendungen gemacht. Insbesondere wurde bestritten, daſs es zulässig sei, aus Verss. von kürzerer Dauer Folgerungen in bezug auf den Stoffwechsel des ganzen Tages zu ziehen. Demnach muſste es für die Vff. von groſser Wichtigkeit sein, dadurch die Berechtigung ihrer Versuchsanordnung und der aus den Verss. abgeleiteten Folgerungen zu prüfen, daſs sie mit demselben Pferde, mit dem die Hauptzahl ihrer Respirationsversuche gemacht worden war, in dem anerkannten PETTENKOFER'schen Apparate 24-stündige Kontrollversuche anstellten. Gleichzeitig konnte dabei die Haut- und Darmatmung mit berücksichtigt werden, die bei der Versuchsanordnung der Vff. unberücksichtigt bleiben muſste.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit fassen Vff. in folgende Sätze zusammen: Unter den gasförmigen Ausscheidungen des Pferdes ist neben der Kohlensäure das Sumpfgas zu berücksichtigen, wenn auch seine Bedeutung erheblich geringer ist, als beim Wiederkäuer. Vff. fanden im Mittel von 6 Verss., wovon 3 Maximalwerte lieferten, weil die Lungenatmung ausgeschaltet war, 21,0 g Sumpfgas mit 15,7 g Kohlenstoff bei einer den Ruhebedarf nur mäſsig übersteigenden, vorwiegend aus Hafer bestehenden Nahrung. Die Ausscheidung von elementarem Wasserstoff ist nur gering und lieſs sich auf höchstens 1 g pro Tag taxieren. Es ist aber wahrscheinlich, daſs zuweilen die Gärungen im Darmkanal derart verlaufen, daſs sie gröſsere, für die Stoffwechselbilanz nicht mehr zu vernachlässigende Mengen Wasserstoff liefern.

Das Sumpfgas wird zum weitaus gröſsten Teil aus dem After ausgeschieden und mit ihm etwa 37,5% seines Volums an CO_2. Von den durchschnittlich 73,9 l CO_2, die das Tier nach Ausschaltung der Lungenatmung in 24 Stunden lieferte, entstammten etwa 13,3 l dem Darm, 60,6 l der Haut. Die Hautatmung beträgt etwa $2^1/_2$% der gleichzeitigen Lungenatmung. Die alleinige Unters. des Lungengaswechsels ergiebt die CO_2-Ausscheidung um 3%, die O-Aufnahme wahrscheinlich um einen etwas geringeren Wert zu niedrig. Unter Berücksichtigung dieses Fehlers führt die Berechnung des Stoffwechsels ruhender Pferde aus dem in kürzeren, passend gewählten Zeitabschnitten gemessenen Lungengaswechsel zu gleichen Ergebnissen wie die 24-stündige Messung im PETTENKOFER'schen Apparate. Die Resultate differieren nur innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die unvermeidlich wechselnden kleinen Bewegungen des Tieres bedingt sind. — Im Hinblick auf die Praxis der Pferdehaltung gedenken Vff. noch des zahlenmäſsigen Nachweises stärkerer Beunruhigung des Tieres im Stalle auf den Stoffwechsel. Die infolge der Ggw. einiger Fliegen im Aufenthaltsraume mehr gebildete CO_2 entspricht mehr als 10% des ganzen Bedarfs des ruhenden Pferdes. (Landw. Jahrbb. **23**. 125—65. 12/3.) SACHSSE.

Cavazzani, *Glykogene Funktion der Leber.* Vf. wirft die Fragen auf: 1. Ist das Glykogen wirklich das hauptsächliche Material, aus dem die Leber unter physiologischen Bedingungen Glykose erzeugt, und 2. steht die glykogene Funktion dieses Organs in Abhängigkeit von dem Nervensystem. Die erste Frage wird bejahend beantwortet, bezüglich der zweiten glaubt Vf. nicht, daſs die Fermenthypothese allein ausreichend sei, die Thatsachen in ausreichender Weise zu erklären. (Annali Chim. Farm. **19**. 143—56. März.) SACHSSE.

H. Weiske, *Der Ersatz des Kalkes durch Strontian im tierischen Organismus.* Trotz des Überganges von Strontian in die Organe (Fleisch, Knochen etc.) kann ein Ersatz, d. h. eine physiologische Vertretung des Kalkes durch Strontian nicht angenommen werden. Die Strontianbeigabe an Stelle des Kalkes hat sich physiologisch als ganz bedeutungslos erwiesen. Vf. betont diese aus seinen älteren Verss. folgende Sätze, namentlich mit Rücksicht auf die Arbeit von HASELHOFF (S. 53), in der die Ersatzfähigkeit des Kalkes im tierischen Organismus als durch J. KÖNIG's Versuche bewiesen hingestellt wird. (Landw. Jahrbb. **23**. 119—23. 12/3. Breslau. Tierchem. Inst. der Univ.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Wilhelm Robitschek, *Das Pepton und sein Vorkommen im Harn bei verschiedenen Krankheiten.* Die Peptonurie kommt zu stande, wenn Pepton durch pathologische Prozesse gel. in der Blutbahn auftritt und durch die Nieren ausgeschieden wird. Soweit es bisher bekannt ist, ist nur in einem einzigen physiologischen Prozesse, nämlich dem normalen Puerparium, Peptonurie mit Sicherheit nachgewiesen worden. Zumeist ist das Auftreten des Peptons im Harn ein Symptom eines im Organismus vor sich gehenden Gewebszerfalles; dasselbe ist für den kranken Organismus nur von untergeordneter Bedeutung, denn es erscheint bei den verschiedensten Krankheitsformen und bei ein und derselben Krankheit (Phosphorvergiftung) in den verschiedensten Stadien, ohne den Krankheitsverlauf, soweit man es heute beurteilen kann, irgend wesentlich zu beeinflussen. Die Peptonurie ist jedoch, namentlich in Verb. mit anderen Krankheitserscheinungen, in einzelnen Fällen wichtig für die Diagnose und Prognose. Nur die „pyogene Peptonurie" hat für den heutigen Stand der Peptonfrage eine Bedeutung.

Beim Nachweise von Pepton in den tierischen Fll. sind die Methoden von DEVOTO und von HOFMEISTER gleichwertig (**81**. 506; **91**. II. 92), vom praktischen Standpunkte ist jedoch DEVOSO's Verf. vorzuziehen. Mit Rücksicht auf das häufige Vorkommen der Peptonurie und den Umstand, dafs sie in ihrem Wesen und ihrer Bedeutung nach noch so wenig erforscht ist, wäre die Lsg. dieser Frage nicht blofs den chemischen Laboratorien zu überlassen, sondern vor allem auch die toxigene u. bakteriogene Form der Peptonausscheidung klinisch und experimentell festzustellen. (Z. klin. Med. **24**. 542—604. Prag. Lab. Prof. JAKSCH.) PROSKAUER.

Alois Strasser, *Über die Phenolausscheidung bei Krankheiten.* Vf. teilt seine Unterss. bei Infektionskrankheiten, bei Prozessen lokalen Gewebszerfalles, resp. lokaler Eiterung und bei Vergiftungen mit. Es wurde eine Vermehrung der Phenole im Harne bei akuten Infektionskrankheiten (Typhus in der ersten und zweiten Woche; Pleuropneumonie, Pneumonie in Lsg.) und bei allen Fällen von lokalen Eiterungen u. Jauchungen (Pyopneumothorax, Bronchitis putrida, Gangrän, Peritonitis), endlich bei Diabetes mellitus gefunden, normale Mengen bei Cystitis, Leukämie und bei Typhus 8 Tage nach der Entfieberung; verringerte Mengen bei chronischer Anämie, bei Typhus während der Zeit der Entfieberung, bei Ileus mit lange dauerndem Erbrechen, bei akuter Phosphorvergiftung und bei hypertrophischer Lebercirrhose. Die Resultate stehen im grofsen u. ganzen im Einklange mit den von Anderen gemachten Angaben, nur sind die absoluten Mengen vergröfsert. Die Indikanausscheidung, sowie die Änderung des Verhältnisses der Ätherschwefelsäuren gegenüber den präformierten zeigt keine Regelmäfsigkeit mit den Schwankungen der Phenolmengen. (Z. klin. Med. **24**. 542—55. Prag. Klin. von JAKSCH.) PROSKAUER.

L. Vogel, *Über Gicht.* Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem *Stoffwechsel bei Gicht* und berücksichtigt den Eiweifsumsatz, die Nahrungsresorption,

Harnstoffausscheidung und die Mischung der N-haltigen Bestandteile des Harns. Bei drei Patienten angestellte Verss. setzten zuerst eine Retention von N im Körper fest, die nach Piperazingebrauch bei zweien dieser Kranken sich noch steigerte. Im ganzen stellte es sich heraus, dafs bei der Gicht zwar häufig infolge von Harnstoffverminderung andere N-haltige Substanzen ein relatives Übergewicht erhalten (Harnsäure, N-Restkörper, wie Kreatinin, Xanthin, Amidoverbb., weniger NH_3), dafs aber von einer absoluten Mehrausscheidung derselben in bezug auf Harnsäure nur sehr bedingt, in bezug auf die anderen Substanzen überhaupt nicht die Rede sein kann. (Z. klin. Med. **24**. 512—30. Berlin. II. Med. Klin.) PROSKAUER.

E. Biernacki, *Untersuchungen über die chemische Blutbeschaffenheit bei pathologischen, insbesondere bei anämischen Zuständen.* Vf. stellt das von ihm gesammelte Material über die quantitativen Veränderungen des pathologischen, resp. anämischen Blutes bezüglich der Aschenbestandteile zusammen. Aus den allgemeinen Befunden hebt Vf. vor allen Dingen hervor, dafs mit intensiven äufseren Zeichen der Anämie intensive Veränderungen des Blutchemismus nicht einhergehen. Andererseits kann der Kranke kein anämisches Aussehen darbieten, während die chemische Blutbeschaffenheit anämische Veränderungen erweist. Dies gilt besonders für zwei Fälle von Infektionskrankheiten (Typhus u. Pneumonie). Wenn endlich quantitative Veränderungen des Blutchemismus vorlagen, so fanden sie — unabhängig von der Erkrankungsform, resp. Form der Anämie — stets nach einem und demselben Typus und speziell nach physiologischem Vorbilde statt. Zwischen dem Wassergehalte des Gesamtblutes und dem Gehalte an Aschenbestandteilen existiert ein Zusammenhang, wobei einerseits das Chlor u. Natrium im Plasma, andererseits das Kalium, Eisen u. der Phosphor in den Blutkörperchen analogen Schwankungen unterworfen sind.

Das normale Blut ist in bezug auf seinen Wassergehalt bei Frauen wie bei Männern äufserst konstant. Jedes pathologische Blut, resp. jedes anämische enthält mehr W., Natrium und seltener Chlor, weniger Kalium, Phosphor und Eisen, als das gesunde Blut. Während das Blut gesunder Menschen 0,441—0,468% NaCl enthält, betrug in manchen pathologischen Fällen der Chlorgehalt nur 0,374—0,366% NaCl, in anderen dagegen 0,509—0,653% NaCl. Hohe Chlorwerte wurden gewöhnlich in stark hydrämischen Blutarten gefunden. Man mufs annehmen, dafs die Anomalien der Chlorausscheidung im Harne und Magen manchmal vorkommen, damit der prozentische Chlorgehalt des Gesamtblutes keine Modifikation erleide. Der Chlorgehalt des Blutes mufs demnach als ein sehr konstanter angesehen werden. Demgegenüber schwankt das Kalium sehr in seiner Menge; je hydrämischer das Blut, desto kaliumärmer wurde es. Im normalen Blute beträgt der Gehalt an NaCl + KCl 0,633 bis 0,684%, das K_2O allein 0,157—0,174%, in hydrämischen Fällen fanden sich 0,127 bis 0,032% K_2O. Im Gegensatz hierzu ist der Natriumgehalt gegen die Norm (0,216) sehr gesteigert: 0,289—0,408%, der Wassergehalt geht von der Norm 77,07% auf 81,90%. Das Natrium ist überhaupt der am meisten zu Schwankungen geneigte Bestandteil des Körpers. Im pathologischen Blute war gleich dem Kalium eine Abnahme des Phosphors von 0,0729% P_2O_5 im normalen Zustande, auf 0,0419% P_2O_5 zu konstatieren. In manchen Fällen von Anämie nahm aber die Menge des organischen Phosphors (Lecithin, Nucleïn) so stark zu, dafs der Verlust an Phosphaten nicht nur ausgeglichen, sondern sogar der Gehalt an P_2O_5 im Gesamtblute stieg. — Der Eisengehalt beträgt im normalen Blute 0,0519 und 0,0566%, für Frauenblut 0,0545% Fe. Trotz der unzweifelhaft „anämischen" Beschaffenheit mancher Blute, worauf die Zunahme des Gehaltes an W. und die Abnahme an K_2O hinwies, blieben die Fe-Werte normale oder waren nur wenig herabgesetzt. Dagegen enthielt das Blut in Anämien hohen Grades stets weniger als die Norm und ging sogar bis 0,0219% Fe herab. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dafs durch

direkte Bestimmung immer mehr Fe gefunden wurde, als nach der Untersuchung der Hämometerdaten zu erwarten war.

Die Steigerung des Wassergehaltes im pathologischen Blute ist bedingt 1. durch Abnahme der Menge der Blutkörperchensubstanz, 2. durch Zunahme des Wassergehaltes in derselben und 3. durch Zunahme des W. im Plasma. Die Beteiligung des letzteren Momentes ist durchaus nicht an gewisse Krankheitsformen geknüpft u. im allgemeinen selten. Die *Zusammensetzung der Blutkörperchensubstanz* ist in der Norm neben 29,28—29,99% Trockensubstanz 0,243—0,252% K_2O, 0,0758—0,0755% Fe und 0,1093% P_2O_5. Die pathologischen Zellen enthielten je nach der Schwere der Fälle 0,268—0,296% K_2O, 0,1139—0,1219% P_2O_5 und 0,0814—0,093% Fe. Stets enthielt der Trockenrückstand, ob der Fall leicht oder schwer war, mehr Eisen, als unter normalen Verhältnissen. Die pathologische Blutkörperchensubstanz kann absolut mehr Hämoglobin enthalten, als in der Norm, was bei leichteren und mittleren Krankheitsformen stets der Fall war; relativ enthält dieselbe häufig mehr Blutfarbstoff, als in der Norm. Mithin scheint die Verarmung an Eiweifskörpern u. durchaus nicht an Hämoglobin die wesentliche Veränderung der pathologischen Blutkörperchensubstanz zu bedingen.

Als *Oligoplasmie* bezeichnet Vf. die Steigerung des Gesamtvolums der roten Blutkörperchen bei deren unveränderter Anzahl. Das normale Blut enthält etwas über 50% rote Substanz, dagegen steigt es in dem Zustande von Oligoplasmie bis auf 60—80%, mithin ist mehr Plasma vorhanden, als in der Norm. Oligoplasmisches Blut zeigt eine sehr geringe Gerinnungsfähigkeit, die mit einer Verarmung an Fibrinferment zusammenhängen dürfte. (Z. klin. Med. **24**. 460—511. Warschau.) PROSK.

R. v. Jaksch, *Über den Stickstoffgehalt der roten Blutzellen des gesunden und kranken Menschen.* In einer früheren Mitteilung ist vom Vf. nachgewiesen worden (S. 54), dafs die Menge des im Blute zirkulierenden Eiweifses unter pathologischen Verhältnissen ungemein grofsen Schwankungen unterworfen ist. Während beim gesunden erwachsenen Menschen in 100 g zirkulierenden Blutes 22,6 g Eiweifs enthalten sind, sank die Menge bei schweren Anämien bis 10 g und darunter. In vorliegender Arbeit wird angegeben, inwiefern die einzelnen Bestandteile des Blutes als rote Blutzellen, Blutserum an diesen Veränderungen des Gesamteiweifses des Blutes sich beteiligen.

Der N-Gehalt in 100 g nassen, roten Blutzellen beträgt beim Gesunden 5,52 g, entsprechend 34,5 g Eiweifs; bei und nach akuten Erkrankungen scheinen höhere Werte einzutreten, im Durchschnitt 5,89 g N, bezw. 36,81 g Eiweifs; bei den chronischen Erkrankungen, die nicht zu anämischen Symptomen führen, findet man annähernd die gleichen Werte, wie bei Gesunden, d. h. in bezug auf ihr Blut (5,56% N).

Alle sekundären Anämien führen zu einer Verarmung der roten Blutzelle an Stickstoff, bezw. Eiweifs; das gleiche Verhalten zeigt leukämisches Blut. Es existiert also bei diesen Krankheiten die Hypalbuminaemia rubra. Bei der Chlorose findet man dasselbe Verhalten, jedoch in höherem Mafse. Die perniciöse Anämie führt in ihren Endstadien zu einer bedeutenden Erhöhung des N-Gehaltes der roten Blutzellen, so dafs gegenüber der normalen Durchschnittszahl (5,52 g N) der N-Gehalt auf 6,48% = 40,5 g Eiweifs steigt. Bei dieser Krankheit tritt demnach eine Hyperalbuminaemia rubra auf. (Z. klin. Med. **24**. 429—40. März. [Juli 1893.] Prag.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Piefke, *Über die Betriebsführung von Sandfiltern auf Grundlage der zur Zeit gültigen sanitätspolizeilichen Vorschriften.* Die Sanitätsbehörde hat zur Überwachung

des Stralauer (Berlin) Filterbetriebes eine Reihe von Vorschriften erlassen, welche die tägl. Prüfung des filtrierten W. aus jedem einzelnen Filter u. die Filtrationsgeschwindigkeiten (unter 100 mm pro Stunde) anordneten (KOCH, **93**. II. 227). Vf. beschäftigt sich mit den Unvollkommenheiten des Stralauer Wasserwerkes (das Werk ist jetzt aufser Betrieb gesetzt), das filtriertes Spreewasser liefert (PROSKAUER, **93**. II. 225). Es fehlen den Filtern Reguliervorrichtungen für Einstellung der Filtrationsgeschwindigkeit; die Verb. der Filter mit dem kleinen, 1500 cbm fassenden Reinwasserbehälter ist so mangelhaft, dafs eine Regulierung der Geschwindigkeit durch Anwendung verschiedener Niveauverhältnisse unmöglich war: Es fehlte ferner an Vorrichtungen, schlecht filtriertes W. von der städtischen Leitung abzuschliefsen und in die Spree zurückfliefsen zu lassen; die Entnahme von Proben zur Kontrolle der Filter war mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden.

Verfasser führt die Resultate bakteriologischer Unterss. des W. aus einem jeden der 11 Filter tabellarisch auf und schliefst aus den Zahlen, dafs die Keimzahl die erlaubte Grenze von 100 Keimen im Kubikzentimeter trotz geringer Filtrationsgeschwindigkeit bei Beginn der Filtrationsperiode des Filters überschritt. Wann die Überführung des Filtrates in das Reinwasserbassin statthaft war, darüber gab die bakteriologische Unters. des W. Auskunft. Ein mit Sand frisch aufgeschüttetes Filter brauchte fünf Tage, ehe das Wasser zum Konsum tauglich war. Die ausschliefsliche Unters. des Mischwassers aus dem Sammelbassin hat praktisch wenig Wert; wenn sie auch als hygienische Kontrolle am Platze ist, so reicht sie zur Aufklärung aller Vorgänge bei der Filtration keineswegs hin (vgl. PROSKAUER l. c.); dazu bedarf es noch vieler anderer Erhebungen.

Die Abneigung, die auf Seiten der Techniker gegen das Ablaufen der Filter zu Anfang einer neuen Periode herrscht, ist eine unbegründete. Die Mafsregel verhalf dem Stralauer Werke zur Erfüllung strengerer hygienischer Vorschriften und war vielleicht wichtiger, als alles andere. Wasserverluste bis zu 13,8% sind allerdings damit verbunden. Die bakteriologische Unters. ist im stande, eine genaue Kenntnis von der Beschaffenheit des Rohwassers und seiner Veränderungen zu geben; sie giebt Auskunft über die Leistungsfähigkeit eines Filterwerkes im ganzen und in allen seinen einzelnen Teilen u. deckt auch bauliche Schäden auf, welche dem unfiltrierten W. den Weg in die Reinwasserkanäle bahnen. Eine gründliche Revision durch Besichtigung der Filter ist von Zeit zu Zeit erforderlich, wie Vf. an einem Beispiele nachweist. Hier hatte die bakteriologische Unters. des Filtrates eines Filters auf eine Schädigung des Mauerwerkes oder dgl. hingewiesen, und in der That konnte die Revision eine solche entdecken.

Bei Verss. über die Retentionsfähigkeit der Schlammdecken zeigte es sich, dafs ein Filter mit Lehmdecke eine Reduktion der Keime im Rohwasser: Filtrat wie 1 : 3324, bei Algendecke 1 : 1403 und Eisenschlamm 1 : 2526 bewirkte; hiernach hält eine dünne Lehmschicht die Bakterien ausgezeichnet zurück; dies gilt für alle drei Fälle nur bei einem Druck unter 0,7 m. Die Bildung einer wirksameren Schlammdecke geht in den offenen Filtern besser vor sich, als in den bedeckten. Aufser der Verlangsamung der Filtrationsgeschwindigkeit giebt es noch andere Mittel, die richtige Funktionierung der Filter zu ermöglichen, z. B. durch rechtzeitige Ergänzung der Sandschichten, durch Bildung wirksamer Schlammdecken, womöglich unter Zuführung deckenbildender, sedimentierender Stoffe, wie Lehm. (Z. Hyg. **16**. 151 bis 188. Berlin.) PROSKAUER.

Duclaux, *Die Selbstreinigung der Flüsse. Eine kritische Übersicht.* In der Einleitung giebt Vf. eine Übersicht der Entwickelung unserer Anschauungen über die Verunreinigung des W. Diese stützten sich zuerst auf rein chemische Gesichtspunkte, und zwar zunächst auf die Ergebnisse der Mineralanalyse. Später zog man die

organischen Substanzen mit hinzu, und erst PASTEUR zeigte, daſs letztere eine pa
Rolle im W. spielten und nur als Nährstoffe für Mikroorganismen anzusehen s
Auch heute noch giebt es Forscher, welche teils nach der alten Schule nur auf
Mineralsubstanz bei Beurteilung eines W. für den Trinkgebrauch Wert legen;
anderer Teil („LIEBIG'sche Schule") beurteilt die Güte des W. nach den organi
Stoffen u. ihrem Verhalten bei der Oxydation, der dritte schliefslich — die „Hygien
der neueren Schule", nach dem Keimgehalt.

Die Selbstreinigung der Flüsse vollzieht sich, wie Vf. an der Seine, welche
Effluvien von Paris und anderer Städte aufnimmt, nachzuweisen sucht, mit H
der Mikroorganismen. Noch besser zeigt sich diese Reinigung in der Isar hi
München, wie PRAUSNITZ (**90**. I. 866) dies darthut. Die Selbstreinigung ist n
den biologischen Ursachen auch durch physikalische bedingt, welche die ersteren
Teil unterstützen. Hierher gehören z. B. die Sedimentierung, die Aufnahme d
den Boden, über den die Wässer fliefsen; auch chemische Einflüsse spielen eine R
wie z. B. die Oxydation unter dem Einfluſs oder unter Abschluſs des Lichtes.
bespricht diese einzelnen Vorgänge u. teilt seine Besprechung ein 1. in physikali
Einflüsse; wobei er in erster Linie die Verdünnung des Oberflächenwassers d
zuströmendes, reines Grundwasser ins Auge faſst. Hierzu kommt die Sedimentati
bei welcher ein Mitreifsen der Mikrobien durch die festen schwebenden Bestandt
stattfindet. Man müsse sich diese Art der Selbstreinigung so denken, wie die ch
mechan. Reinigung der Abwässer. Die Oberflächenwässer nehmen während i
Laufes verschiedene Stoffe auf, die zu Ndd. Veranlassung geben, und letztere kl
und reinigen auf mechan. Wege das W.

2. Die biologischen Einflüsse. Die Entwickelung der Mikroorganismen und
damit bedingte Aufzehrung der organischen Substanzen ist bereits als eine Reinig
zu bezeichnen, u. Vf. hält gerade diese für die wichtigste, denn weder die chemi
Fällung, noch die Filtration, wenn letztere auch noch so vollkommen ist, vermag
organ. Substanzen zu beseitigen, wohl aber können dies die Keime. Erst, wenn die N
stoffe durch organisierte Wesen aufgezehrt sind, kann ein so gereinigtes W. für
schwer infizierbares gelten. Hat sich ein Wasser durch Abbau der Albuminoidst
durch die eine Mikrobenart in ein ammoniakhaltiges verwandelt, u. ist dieses wie
durch andere Keime nitrifiziert u. s. f., dann erhält man schliefslich ein Produkt,
dem nur Algen und Diatomeen fortkommen, und dieses bezeichnet Vf. dann als
„reines W." (Ann. Inst. Pasteur **8**. 117—27. 25/2.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Experimentelle Studien über den Einfluſs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus.* VII. *Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel* (**86**. 732; **88**. 110. 258; **92**. II. 99; **93**. II. 693. 871). Die Versuche wurden an Tieren u. Menschen angestellt. Beim Aufenthalt in einem Raume mit 0,5—0,7 mg CS_2 pro Liter zeigen sich keine nennenswerte Symptome, 1—1,2 mg pro Liter wird einige Stunden lang nur mit etwas vorübergehendem Kopfweh und Benommenheit gut vertragen, bei achtstündiger Einw. stellen sich schon unangenehme, 24 Stunden wirkende Nachwirkungen ein. 1,5—1,6 mg im Liter können schon nach $^1/_2$ Stunde Kopfweh, später vasomotorische Störungen, Reizerscheinungen u. dgl. verursachen. 4 Stunden Aufenthalt genügt zu länger dauernden unangenehmen Nachsymptomen. 2—5 mg pro Liter erzeugt rasch Kopfweh, das bei $1^1/_2$—3 Stunden Aufenthalt lange anhält. 3,5 mg erzeugen rascher und etwas schwerere Symptome — schon 30 Min. können zu einem Schwindelanfall ausreichen, $1^1/_2$—2 Stunden genügen zu beginnenden Sensibilitätsstörungen. 6,4—7—10 mg pro Liter machen ähnliche Symptome, nur genügt $^1/_2$—1 Stunden, um ernstere Erscheinungen auszulösen, auch die Nachwirkung ist schwerer und länger dauernd.

Die vom Vf. untersuchten CS_2-Sorten gaben, bis auf eine, keine Rk. auf H_2S;

rer ist nicht annähernd so giftig, wie sich dies SAPELIER vorstellt. Die Symptome H_2S-Vergiftung sind sehr bedeutend und verschieden von der CS_2-Intoxikation. Symptome bei den Verss., welche Vf. an Menschen angestellt hat, stimmen mit n von DELPECH überein, welche letztere an den Arbeitern, die mit sehr unreinen raten arbeiteten, beobachtet wurden.

Ein Zusatz von Chlorschwefel zum CS_2 ist hygienisch belanglos; die Schädigungen h CS_2 mit hohem Chlorschwefelgehalt sind keine anderen, als durch reinen CS_2. . Hyg. **20**. 26—77. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot, mit besonderer Berücksichtigung der gegenwärtig in Deutschland üblichen Brotkost. Teil IV. Über die hygienische Bedeutung des Säuregehaltes des Brotes* (**93**. II. 1020; **94**. I. 89. Die Ausnützung der gemischten Fleisch- und Brotkost ist nach des Vfs. Verss. gute; von 7—800 g Trockensubstanz, die in 2 Tagen zugeführt wurden, waren im nur 3,97—7,05% wieder erschienen u. zwar bei schwach saurem Brot ohne Berücksichtigung des Hungerkotes 5,73%, mit Berücksichtigung 2,55%, bei stark saures Brot bezw. 1,71%. Die Ausnützung der gemischten Nahrung war durchweg etwas tiger bei den Verss. mit stark, als mit schwach sauerem Brote. „Saueres, resp. sueres Brot macht eine aus Fleisch und Brot gemischte Nahrung nicht nur schlechter, sondern sogar etwas besser ausnützbar, wie schwach saueres Brot." „Eine gemischte Nahrung (Fleisch, Brot und etwas Fett) wird nicht schlechter, ern sogar etwas besser ausgenützt, wenn stärker saueres Brot gegeben wird; die besserung der Ausnutzung bezieht sich sowohl auf die Trockensubstanz, als auf Stickstoff". In dem einzigen Vers., den Vf. mit sauerem Brote allein angestellt war die Ausnutzung der Trockensubstanz und des Stickstoffes gerade so gut, bei Zugabe von Fleisch zum Brote. Vf. nimmt an, dafs bei der länger dauernsaueren Gärung Veränderungen des Brotteiges stattfinden, die bisher noch ganz rforscht sind, die aber zur Erleichterung der Resorption beitragen. Alsdann haben den Verss. Gärungsprozesse im Darm, die Säure bilden, offenbar gar keine oder eine sehr bescheidene Rolle gespielt; der absolute Säuregehalt des Kotes war stets kleiner, als der des Brotes. Und doch empfiehlt Vf. saueres Brot nicht für solche schen, die nicht frei leben u. auf eine gewisse Ernährung zwangsweise angewiesen l, wie für die Kost in Waisenhäusern, Kasernen, Gefangenanstalten u. dgl. m. Die sorgung sollte hier nicht mit Brot geschehen, dessen Acidität gröfser ist, als etwa 7 ccm Normalsäure in 100 g Brot entspricht. Zukömmlicher dürfte ein Brot mit 4 ccm Normalsäure pro 100 g sein. (Arch Hyg. **20**. 1—15. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

William Thomson, *Notizen über die Oxydation u. Korrosion von Eisen u. Stahl.* n den Schutz beurteilen zu können, welchen gewisse Anstrichmassen gegen den Angriff Seewassers gewähren, tauchte der Vf. die mit den Anstrichmassen in Schichten bestimmter Dicke bedeckten Stücke in Seewasser und konstatierte, dafs die bung des W. durch das entstehende Eisenoxyd ein gutes Mittel giebt, die Wirkung einzelnen Überzüge zu beurteilen. Es ergab sich, dafs Eisenoxydfarbe, Bleiweifs d andere gebräuchliche Anstrichmassen geringen Schutz gewähren im Vergleich t Mennige. Andere Verss. bezogen sich auf den schützenden Einfluſs einer mit n Eisen leitend verbundenen Zinkplatte auf Eisen; es ist zu berücksichtigen, ob rvon nicht zum Schutz von Brückenpfeilern und Leuchttürmen Gebrauch gemacht rden könnte. Kupfer mit Eisen leitend verbunden, bewirkt eine schnelle Zer-

störung des letzteren. Es ergab sich ferner, daſs verschiedene Stahl- u. Eisensorten, mit einander leitend verbunden, Veranlassung zur Entstehung mehr oder minder starker galvanischer Ströme geben, deren Richtung sich in manchen Fällen nach einiger Zeit umkehrte. Es wäre gut, wenn die Stahl- und Eisensorten, welche zur Konstruktion von Dampfkesseln angewendet werden sollen, vorher galvanometrisch geprüft würden, um zu verhüten, daſs solche Sorten, die bei leitender Verbindung stärkere Ströme hervorrufen, nicht zur Konstruktion desselben Kessels verwendet werden. Verss. über die Einw. von Natronlaugen verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen auf Eisensorten ergeben keinen Angriff derselben durch die Laugen. Vielleicht verursacht die Krystallisation von Ätznatron, welches unter die Nietenköpfe gelangt, auf mechanischem Wege das Aufreiſsen von Kesseln, in denen Natronlauge eingedampft wird, an den Nietstellen. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 118—20. Manchester. Section. [2/2.*].) BODLÄNDER.

A. Frank, *Gold- und Silbergewinnung.* Vf. weist aus den Veröffentlichungen SOETBEER's u. des Münzdirektors der Vereinigten Staaten nach, daſs sich die Silbererzeugung der Erde 1881 auf 2 592 000 kg belief u. bis etwa 1887 auf diesem Punkt stehen blieb. Von da ab stieg sie jedoch infolge Eröffnung reicher Gruben in Mexiko und den Vereinigten Staaten auf 4 479 000 kg im Jahre 1891 und sogar 5 935 000 kg im Jahre 1892. Die Erzeugung von Silber hatte sich also in wenig Jahren mehr als verdoppelt, währenddessen der Verbrauch zu Luxus- und Gebrauchsgegenständen wenig zunahm. Der groſse unverbrauchte Überschuſs drückte auf den Markt, und das starke Angebot muſste ein Fallen des Silberpreises herbeiführen. Die Vereinigten Staaten hielten dieses Fallen eine Zeit lang auf, konnten aber das weitere Sinken nicht hindern.

Die Goldgewinnung der Erde betrug 158 000 kg im Jahre 1881, blieb so, bis 1888 die südafrikanischen Lager gefunden wurden, belief sich in diesem Jahre auf 185 000 und stieg 1892 auf 196 000 kg. Die Golderzeugung hatte sich somit etwas vermehrt, aber nicht erheblich genug, um seine Nützlichkeit als Wertmesser zu beeinträchtigen. Während man 1870 15,56 Pfd. Silber für 1 Pfd. Gold zahlte, muſste man 1889 schon 22 und 1892 sogar 23,73 Pfd. Silber dafür geben. (Papierzeitung; DINGL. Pol. J. **291**. 263.) ARENDT.

Jean Effront, *Studien über die Gärung der Melassen.* Man begegnet häufig Melassen, welche bei der Gärung im Verhältnis zum verbrauchten Zucker nur eine schlechte Ausbeute an A. geben. Man schreibt die Ursache gewöhnlich der Anwesenheit von flüchtigen Stickstoffsauerstoffsäuren zu und erreicht durch Beseitigung derselben, sei es durch vorsichtige Neutralisation mit Kalk, sei es durch Aufkochen unter Zusatz von Schwefelsäure, auch meist eine befriedigende Gärung. Zuweilen ist dies jedoch auch nicht der Fall, wofür bisher eine Erklärung fehlte. Vf. hat nun zunächst konstatiert, daſs der Gehalt der Melassen an flüchtigen Stickstoffsauerstoffsäuren jedenfalls nicht die alleinige Ursache der fehlerhaften Gärungen sein kann, da ein erkennbares Verhältnis zwischen dem Gehalt an diesen Säuren und dem erhaltenen A. nicht vorhanden ist. Von groſsem Einfluſs auf die Gärfähigkeit der Melassen ist der Säuerungsgrad, und zwar zeigte sich die eigentümliche Erscheinung, daſs normale Melassen die beste Gärung liefern bei einem Zusatz von 0,6% H_2SO_4, die schlecht vergärenden dagegen bei einem Zusatz von 1,5—1,8% H_2SO_4. Die Ursache der schlechten Gärungen liegt in der Anwesenheit einer anaëroben Bakterienform, welche aus kleinen in einen dicken Schleim eingebetteten Stäbchen besteht. Sie widerstehen der Wärme sehr gut, und Antiseptika wirken erst in Dosen darauf ein, welche auch die Hefe schwächen. Das beste Mittel, um ihre schädliche Wirkung zu beeinträchtigen, ist, sie durch einen in der Fl. erzeugten Nd. einzuhüllen und zu fällen. Dies geschieht z. B., indem man die Melassen, nachdem sie auf 18° BALLING

verdünnt sind, mit 25 g Tannin auf 100 kg Melasse versetzt u. nach einigem Stehen dekantiert. Dieselben Dienste leistet auch ein Zusatz von Eiereiweiſs unter nachfolgendem Erhitzen bis zur Koagulation. (Mon. scient. [4.] **8**. I. 161—65. März.) MUHLERT.

F. Strohmer, H. Briem und **Jul. Neudörfer**, *Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Rübensamenknäule und dem Zuckergehalte der Rüben.* Nach LASKOWSKY (**91**. I. 478; **92**. II. 296) sollen die an Fett reichsten Rübensamen auch die zuckerreichsten Rüben produzieren. Der Fettgehalt bezieht sich nicht auf die Rübensamenknäule, sondern auf den Samen im botanischen Sinne. Eine vollkommen reine Samenprobe aus den Knäulen zu gewinnen, wollte indes den Vff. nie recht gelingen, und sie unternahmen daher die Unters. der Frage, ob nicht überhaupt zwischen der chemischen Zus. des ganzen Rübensamenknäules und dem Zuckergehalte der daraus geernteten Rüben ein gewisser Zusammenhang besteht. Die Unters. liefs indes keine regelmäfsigen Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandteilen der Rübensamenknäule und dem Zuckergehalte der daraus geernteten Rüben erkennen. Ebenso wenig läfst sich die Anschauung LASKOWSKY's bezüglich des Zusammenhanges vom Fettgehalt des Rübensamens (im botanischen Sinne) mit dem Zuckergehalt der Rübe auf den Fettgehalt der Rübensamenknäule ausdehnen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **23**. 14/19. 24/3.) SACHSSE.

O. Hofman und **D. Demond**, *Einige Versuche zur Bestimmung der Schwerschmelzigkeit feuerbeständiger Thone.* Die Vff. haben in Anlehnung an die von C. BISCHOF und H. SEGER aufgestellten Grundsätze für die Beurteilung feuerbeständiger Thone eine Reihe von Unterss. an amerikanischen Thonen angestellt. Bei der bisherigen Ermittelung der Feuerbeständigkeit, die in Tiegeln und im DEVILLE-Ofen bei höchsten Temperaturen ausgeführt wird, ist das Probeobjekt dem Anblicke entzogen, und die Temperatur des mit festem Brennstoff (Retortenkoks) und Gebläse erhitzten Ofens kann nicht mit Sicherheit kontrolliert werden. Die Vff. haben daher einen Ofen konstruiert, in welchem die Temperaturen leicht gemessen und kontrolliert und die Proben während der Versuche überwacht werden können. Derselbe zeigt auf Grund der mit einem LE CHATELIER-Pyrometer angestellten Messungen eine gleichmäfsige Hitze von 1420°. Eine Vergleichung des genannten Pyrometers mit den hohen Nummern der SEGER'schen Normalkegel ergab, dafs die Schmelzungen sich bei viel niedrigeren Temperaturen, als den für die betr. Nummern angegebenen, vollzogen. Es wurde ferner ein Verf. der Feuerfestigkeitsprüfung ausgearbeitet, welches auf der Anwendung von Calciumcarbonat als Flufsmittel beruht. Hierbei giebt diejenige Menge Kalk, welche mit einer gewogenen Menge Thon bei einer gewissen erhöhten Temperatur eine schmelzbare Verb. liefert, das Kriterium des Feuerfestigkeitswertes des Thones ab. Da Kalk ein sehr kräftiges Flufsmittel ist, welches selbst in kleinen Mengen zu stark wirkt, so wurde diese Wirkung durch Mischung des Calciumcarbonats mit Kieselsäure (Quarz) abgeschwächt. Die einschlägigen Verss. wurden mit Thon vom Mount Savage, Mt., und mit Kaolin von Blanford, Mass., ausgeführt. Von den Zuschlägen haben sich die Mischungen $3SiO_2$ auf $1CaCO_3$ und $5SiO_2$ auf $1CaCO_3$ wertvoll erwiesen. (Verhandl. des Am. Ver. d. Bergingen. Virginia. Beech.-Vers. 1894; nach Berg.-Hüttenm.-Ztg. **53**. 10. 83—86.) MEYER.

U. Gayon und **E. Dubourg**, *Über mannithaltige Weine.* Bisher hat man sich die Ggw. des Mannits in den Weinen noch nicht zur Genüge erklären können. Die Mengen Mannit, die man gefunden hat, sind sehr verschiedene, sie können von weniger als 1 g bis zu 25 und 30 g pro Liter variieren. Weifsweine sind seltener mannithaltig, als die Rotweine, und besonders reich daran sind die spanischen und algierischen Weine. Der qualitative Nachweis, sowie die quantitative Bestimmung des Mannits sind leicht auszuführen. Für den ersteren Zweck verdampft man lang-

sam 2—3 ccm des Weines auf einem Uhrglase; nach 24 Stunden zeigen sich Rückstande die sehr feinen, seidenglänzenden Nädelchen des Mannits, die sich strah förmig um verschiedene Zentren lagern und wohl zu unterscheiden sind von Krystallen des Kalium- und Calciumtartrats. — Für die quantitative Bestimm dampft man 50 ccm Wein zur Sirupkonsistenz ein, läfst das Extrakt an einem kü Ort mehrere Tage behufs Krystallisation stehen und mischt den Rückstand mit geglühtem Sand. Die Masse zieht man mit 100 ccm 85-grädigem A. aus, filtri verjagt den A. und wiederholt die Extraktion des Rückstandes mit A., schliefs unter Verwendung von Tierkohle. Die Tierkohle muſs mit 85%igem A. wieder ausgekocht werden. Die Verdampfung geschieht bei 60°.

Der Mannit bildet sich aus dem Zucker, denn beim Lagern der Weine k man eine Abnahme dieses und eine Zunahme jenes konstatieren. Dies ist nicht Fall, sobald man den Wein auf 60° erhitzt. Die Mannit-haltigen Weine sind zuc reiche, sie besitzen einen groſsen Gehalt an Gesamtsäure, der durch die flüchti Säuren bedingt wird. Alle Beobachtungen lieſsen es als wahrscheinlich gelten, d der Mannit einem Mikroorganismus seine Entstehung verdankt, und in der That lang es, kurze unbewegliche Stäbchen aus einem Algier-Weine zu isolieren, wel Zucker in Mannit umwandeln, sich in Rosinenmosten und in süſsen Weinen, besten in zuckerhaltigen Legg. von LIEBIG's Fleischextrakt zu vermehren vermögen; zuckerfreien Weinen können sie sich nicht entwickeln, wodurch sie von dem Ferm welches das Umschlagen der Weine bewirkt, zu unterscheiden sind. Dieses letz entwickelt sich wieder nicht in Fll., welche von Hause aus zuckerhaltig oder Zucker versetzt sind. Die flüchtigen Säuren, die sich während der Mannitgär bilden, bestehen ausschlieſslich aus Essigsäure, wohingegen beim Umschlagen Weine sich ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure bildet. Während den umgeschlagenen Weinen der Weinstein verschwindet, läfst das Mannitferm diesen unzersetzt; in zuckerfreien, aber Weinsäure enthaltenden Fll. wächst Mannitferment nicht besser, als in gewöhnlicher Fleischextraktlsg.

Die Bildung des Mannits in den Weinen ist also kein reiner chemischer Pro sondern durch Gärung bedingt. Mannitweine müssen wie kranke Weine behandelt werd Während sich jedoch die Krankheiten des Weines allmählich entwickeln, besonders den Lagerfässern und Flaschen, erscheint die Mannitgärung bereits im Gärbottich hält so lange an, als noch Zucker vorhanden ist. Sie läfst sich nur durch sorgfält Begünstigung der alkohol. Gärung und Innehalten einer niedrigen Temperatur (un 30° C.), womöglich unter Zuhilfenahme von Wasserkühlung vermeiden. (Ann. In PASTEUR **8**. 108—16. 25/2.) PROSKAUER.

R. Wahl und **E. Hantke**, *Über die Eiweifskörper in Bierwürze und Bi* Das Ergebnis der Unters. der Vff. ist folgendes. 1. Es finden sich im fertigen Bi in geringer Menge koagulierbare und nicht koagulierbare Eiweifskörper. Letzte sind allein wertvoll, während erstere eventuell schädlich wirken können. Die He vergärt einen groſsen Teil der nicht koagulierbaren Eiweifskörper. 2. Schnellgärun bei erhöhter Temperatur, besonders bei energischer Lüftung bewirkt nur Vergärun der Amidkörper. 3. Die Hefe scheidet keine Stickstoffverbb. aus, sondern verbraucht den vergorenen Stickstoff zum Aufbau ihrer Substanz. (Amer. Brewers Review **7**. 492; Chem.-Ztg. Rep. **18**. 60. 10/3.) MÜHLERT.

G. Düll, *Die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes.* Dieselben bestehen lediglich aus Rohrzucker u. Invertzucker, worunter Vf. ein Gemisch von Lävulose u. Dextrose in beliebigen Verhältnissen, also nicht nur das Gemisch gleicher Molekülе beider Zuckerarten verstanden wissen will. Hierbei ist natürlich abgesehen von den sicher nur in geringer Menge vorhandenen Röstprodukten der Kohlehydrate u. dem Gummi. JALOWETZ nimmt auſser Rohrzucker, Lävulose und Dextrose im Malze noch eine

nicht vergärbare Substanz an, deren Drehungs- und Reduktionsvermögen mit dem der Maltose identisch ist, und die daher von JALOWETZ einfach als Maltose aufgeführt wird. Vf. weist nun in seiner Arbeit nach, wie JALOWETZ irrtümlicherweise zu der Annahme dieser sogen. Maltose im Malz gekommen ist. (Z. ges. Brauw. **17**. 79—81. 9/3.) SACHSSE.

A. Dankelmann, *Polysulfin, ein neues Material für häusliche und industrielle Wasch-, Bleich- und Reinigungszwecke.* Monosulfidfreie Alkalipolysulfide können aus dem infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht rein zu erhaltenden Calciumpolysulfid durch Umsetzung mit kohlensauren Alkalien gewonnen werden. Mit Soda verbunden („Polysulfin"), wirken sie milde alkalisch und eignen sich zum Waschen u. Bleichen von Geweben. Die Wollfaser soll durch dasselbe eine gröfsere Weichheit, als nach den bisherigen Verff. erhalten. Dabei ist es billig in der Anwendung. Es wird dargestellt von der Firma M. v. KALKSTEIN in Heidelberg. (Chem.-Ztg. **18**. 332. 7/3.) MUHLERT.

W. P. Dreaper, *Theorie des Färbens. Teil I. In der Faser erzeugte Farbstoffe.* Es wurde Seide mit Primulin gefärbt, dann in der Faser diazotiert u. mit Phenolen u. Aminen, sowie mit Ammoniak entwickelt. Die Beständigkeit der so in der Faser der Seide erzeugten Farbstoffe gegen Seifenlsg. wurde verglichen mit der Beständigkeit derselben Diazofarben, die aufserhalb der Faser dargestellt und dann auf Seide ausgefärbt waren. Die Menge des beim Kochen mit Seifenlsg. während 5, 10, 15, 30, 45 und 60 Minuten aus der auf die eine oder die andere Weise gefärbten Seide ausgezogenen Farbstoffe wurde quantitativ ermittelt, u. die Resultate werden in Tabellen und Kurven niedergelegt. Die in der Faser dargestellten Azofarben haften derselben mit einer 3—15-mal so grofsen Festigkeit an, als die aufserhalb der Faser dargestellten Farbstoffe. Dies scheint dem Vf. gegen die Theorie zu sprechen, dafs der Farbstoff in der Faser sich im Zustande der festen Lsg. befindet, weil in letzterem Falle die in der Faser erzeugten Farbstoffe nicht stärker von derselben zurückgehalten werden dürfen, als die aufserhalb der Fasern bereiteten. Die Azofarben, die aufserhalb der Faser dargestellt worden sind, werden von derselben durch Seifenlösung leichter entfernt, als das Primulin selbst, und dies scheint für eine chemische Verbindung letzteren Farbstoffes mit der Faser zu sprechen. Die mit Phenolen entwickelten Farbstoffe haften der Faser weit weniger an, als die mit Aminen entwickelten, woraus auf einen mehr sauren als basischen Charakter des Fibroins geschlossen werden könnte. Farbstoffe, die nach der Bildung in der Faser von neuem diazotiert und wieder entwickelt wurden, haften der Faser fester an, als die entsprechenden einfachen Azofarben. Gewisse Farbstoffe können in der Faser nicht dargestellt werden, z. B. nicht der durch Kombination von diazotiertem Primulin mit β-Naphtolsulfosäure entstehende. Der Vf. glaubt, diese Erscheinung nicht auf schwierigere Diffusibilität der β-Naphtolsulfosäure zurückführen zu dürfen, weil nach seiner, vielfach mifsverständlichen, Auffassung der Lehre vom osmotischen Druck gleiche Moleküle aller Substanzen gleich schnell in die Faser diffundieren müssen; vielmehr bilde die Diazoverb. des Primulins mit dem Fibroin eine Verb., welche durch die β-Naphtolsulfosäure nicht zersetzt werde. — In der Diskussion wurde von GREEN darauf aufmerksam gemacht, dafs die Erklärung der beobachteten Thatsachen weit besser dadurch gegeben werde, dafs die einfacheren Moleküle der Komponenten der Azofarbstoffe tiefer in die Faser eindringen, als die gröfseren Moleküle der fertigen Farbstoffe, u. dafs deshalb diese auch leichter durch die Seifenlsg. ausgezogen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 95—101. London. Section. [5/2.*].) BODLÄNDER.

Carl Otto Weber, *Substantive Farbstoffe u. substantives Färben. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.* Alle gefärbten Substanzen müssen, um als substantive Farbstoffe fungieren zu können, saure oder basische Eigenschaften haben. Indigo, Anilin-

schwarz, Türkischrot, alle Verbb. von Farbstoffen mit Beizmitteln, und die in der Faser erzeugten Azofarben sind keine Farbstoffe, sondern mechanisch auf der Faser oder in deren Hohlräumen niedergeschlagene Pigmente und nicht wesentlich unterschieden vom Chromgelb oder Berlinerblau. Daſs die substantiven Farbstoffe Säuren oder Basen sein müssen, und daſs sie je nach der Natur der Faser sich verschieden gegen dieselbe verhalten, spricht für die chemische und gegen die physikalische Erklärung des Färbens. Die Eigenschaft der Wolle, mit sauren und mit basischen Farbstoffen Verbb. von lackartiger Natur zu geben, beruht auf der Ggw. von Amido- u. Carboxylgruppen im Molekül der Wolle. Bezeichnet man mit W das unbekannte, einfache oder gemischte Radikal der Wolle, so kann man deren Formel schreiben: $W<^{NH_2}_{COOH}$; dann ist die Formel der mit einem sauren Farbstoff, z. B. Naphtolorange, gefärbten Wolle $W<^{NH_2.O.SO_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6OH}_{COOH}$, u. die Formel der mit einem basischen Farbstoff, wie Magenta, gefärbten Wolle ist:

$$W<^{NH_2}_{CO.O.H_2N}\!\!-\!\!\overset{\diagup C_6H_4\diagdown}{}\!\!-\!\!C<^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH_2}.$$

Die freie Carboxylgruppe der mit sauren Farbstoffen gefärbten Wolle muſs nach dieser Auffassung noch eine lackartige Verb. mit basischen Farbstoffen geben können, und in der That nimmt ein mit einem groſsen Überschuſs von Scharlach R gefärbter Streifen Wolle aus einem Bade von Magenta genau dieselbe Menge dieses letzteren Farbstoffes auf, wie ungefärbte Wolle. Der Ansicht, daſs das Scharlach R mit dem Magenta einen Lack bildet, der mechanisch von der Wolle zurückgehalten wird, widerspricht die Thatsache, daſs Alkohol, in welchem ein solcher Lack leicht löslich sein müſste, aus der so gefärbten Wolle kein Scharlach u. nur eine Spur Magenta l.

Der von den Anhängern der physikalischen Theorie des Färbens gemachte Einwand, daſs die Faser beim Färben keine chemischen Veränderungen erlitten haben könne, weil sie mechanisch unverändert bleibe, müſste in seiner Konsequenz dazu führen, etwa die Nitrocellulose als eine Lösung von Salpetersäure in Cellulose aufzufassen. Cross und Bevan haben (**92**. II. 501) die gleichmäſsige Verteilung des durch Reduktion aus Ferriferricyanidlsg. niedergeschlagenen Berlinerblaus in der Jutefaser mit Unrecht als Beweis für die Theorie von Witt von der „festen Lösung" angeführt. Die Reduktion geht von den im Molekül der Jutefaser vorhandenen Aldehydgruppen aus, und überall, wo eine solche vorhanden ist, muſs sich infolge der Durchdringlichkeit der Jutefaser für wss. Lsgg. der Niederschlag von Berlinerblau bilden.

Amidosulfosäuren bilden, wie der Vf. (**93**. II. 633. 743) gezeigt hat, Doppellacke, indem die Sulfogruppe mit Chlorbarium, die Amidogruppe mit Gerbsäure reagiert. Wolle, die mit einem solchen Farbstoff gefärbt ist, verändert sich weder in Gerbsäure, noch in Chlorbarium, und dies beweist, daſs der Farbstoff in der Wolle nicht in gelöster, sondern in gebundener Form enthalten sein muſs. Gefärbte Wolle ist ebensowohl ein Lack, wie die Verbb. von Alizarin mit Thonerde oder von Magenta mit Gerbsäure, und die mit einer Amidosulfosäure, z. B. mit Säureviolett gefärbte Wolle hat die Formel:

$$W<^{NH_2.O.SO_2.C_6H_4.CH_2>N.C_6H_4}_{CO.O.(CH_3)_2N.C_6H_4\text{———}C.C_6H_4.N(CH_3)_2}.$$

Die sulfonierten basischen Farbstoffe besitzen eine gewisse Verwandtschaft für die mit Tannin gebeizte Baumwolle, und diese Verwandtschaft ist um so gröſser, je stärker basisch der nicht sulfonierte Farbstoff war, u. je schwächer die Sulfosäure

ist. Alle diese auf gebeizter Baumwolle hervorgerufenen Farben sind sehr wenig waschecht und nicht intensiv. Sättigt man aber die Sulfogruppe durch Zusatz von Chlorbarium, so entsteht ein löslicher Lack, in welchem sich mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr lebhaft färbt. Die in Gestalt von Tannin mechanisch auf Baumwolle übertragenen Carboxylgruppen binden also die Amidogruppe des Farbstoffes und besonders dann sehr stark, wenn gleichzeitig die Verwandtschaft der Sulfogruppen gesättigt wird. Das Molekül der Wolle enthält selbst die basischen Gruppen zum Sättigen der Sulfogruppen und die Säuregruppen zum Sättigen des basischen Bestandteiles des Farbstoffmoleküles. Von besonderer Wichtigkeit ist die Erscheinung der substantiven Färbung von Baumwolle. Baumwolle hat sehr schwach saure Eigenschaften, und dem entspricht sein Verhalten gegen basische Farbstoffe. Diese färben ungebeizte Baumwolle; es findet aber dabei keine Trennung der Base von der Säure statt, wie beim Färben von Wolle, sondern das Salz der Farbbase wird unverändert aufgenommen. Wahrscheinlich bilden sich dabei doppeltsaure Salze der Farbbasen, indem die Baumwolle nicht genügend sauren Charakter hat, die Säure zu verdrängen, wohl aber eine der freien Amidogruppen der Farbbase zu sättigen. Diese Verbb. der Cellulose mit den Farbsalzen entspricht also genau der Konstitution der normalen Tanninlacke. Daſs die Oxycellulose, welche stärker saure Natur hat, als die Cellulose, zu basischen Farbstoffen eine stärkere Verwandtschaft hat, als Cellulose, bestätigt diese Erklärung und kann durch die WITT'sche Theorie nicht gedeutet werden. Für die chemische und gegen die physikalische Auffassung der substantiven Färbung von Baumwolle durch basische Farbstoffe ist auch anzuführen, daſs, wenn man Büschel von ausgewaschener Baumwolle verschieden lange Zeit in einem basischen Farbbade läſst, die Menge des aufgenommenen Farbstoffes von aufsen nach innen nicht kontinuierlich abnimmt, sondern, daſs eine ganz gleichmäſsig gefärbte Zone scharf getrennt ist von dem weiſsen Kern.

Gröſsere Schwierigkeiten bildet die *Erklärung des Färbens von ungebeizter Baumwolle durch die Benzidinfarben.* Die Benzidinfarben haben saure Natur und gehen beim Färben aus alkal. Lsg. in Form ihrer Salze in die Baumwolle. Eine Verwandtschaft der Säure zu der Cellulose existiert nicht; es müſste sonst eine lackartige Verb. entstehen, die durch Chlorbarium nicht zersetzt wird. In Wirklichkeit giebt aber Baumwolle, die mit Benzidinfarben gefärbt ist, mit Chlorbarium u. anderen Metallsalzen ebenso leicht Lacke, wie in wss. Lsg. Gegen Lsgg. der basischen Farbstoffe verhält sich Baumwolle, die mit Benzidinfarben gefärbt ist, ebenso wie solche, die mit Tannin gebeizt ist. Die Säuregruppen der Benzidinfarben bilden mit den Farbbasen Lacke, sowohl, wenn die Benzidinfarben in der Cellulose, als wenn sie in Wasser enthalten sind. Daſs keine Lackbildung zwischen den Benzidinfarben und der Baumwolle eintritt, geht auch aus der geringen Lichtbeständigkeit der auf Baumwolle hervorgerufenen Farben hervor, während die Farben auf Wolle beständig sind. Im letzteren Falle ist Lackbildung eingetreten, und wie diese die Lichtbeständigkeit erhöht, läſst sich an dem Beispiel des Diaminrots erkennen, das auf Baumwolle sehr unecht, auf Wolle echt ist, und bei Behandlung mit Chromfluorid fast unerreichte Beständigkeit erlangt, indem durch Wolle nur Lackbildung in der Sulfogruppe, durch die Chromverb. daneben noch Lackbildung in den in o-Stellung befindlichen OH- und COOH-Gruppen hervorgerufen wird. — Die Benzidinfarben existieren in der Baumwolle also in Form ihrer Salze, und das ist scheinbar nur durch die Hypothese von WITT zu erklären, daſs die Salze sich in fester Lsg. in der Cellulose befinden. Der Vf. nimmt an, daſs der Farbstoff in das in der Cellulose enthaltene Wasser diffundiert, und daſs der Färbeprozeſs aufhört, sobald der osmotische Druck aufserhalb und innerhalb der Faser gleich groſs ist; was die Baumwolle substantiv färbenden Stoffe von anderen Substanzen unterscheidet, ist das geringe Diffusionsvermögen dieser Farbstoffe, ver-

möge welchen die Farbstoffe, die einmal in die Faser gelangt sind, aus derselben nur schwer ausgewaschen werden. Die Witt'sche Hypothese bringt zahlreiche Unwahrscheinlichkeiten mit sich. So müfste Diaminschwarz mit Cellulose eine feste Lsg. geben; bei dem nachfolgenden Diazotieren desselben und Entwickeln müfsten auch die salpetrige Säure und die als Entwickler dienenden Phenole, Naphtole, aromatischen Amine und deren Derivate sich in der Cellulose lösen können, um mit dem Diaminschwarz zu reagieren, und da durch Behandlung mit Salzen von Ba, Zn, Ni, Co, Fe u. Cu die in Form fester Lsg. in der Cellulose enthaltenen Benzidinfarben in ihre Lacke verwandelt werden, müfste man annehmen, dafs fast jede in W. l. Substanz auch in Cellulose l. ist. Auch Dinitrocellulose wird durch Benzidinfarben gefärbt und ganz ebenso wie Cellulose. Die Haut von Dinitrocellulose aber, die beim Eintrocknen von deren Lsg. in Aceton zurückbleibt, nimmt keine Spur der Benzidinfarben auf. Es ist also nur das in den Poren der Cellulose enthaltene W., welches die Aufnahme der Farbstoffe bewirkt. Aus h. konz. Lsg. dringt Farbstoff in die Hohlräume der Faser mit dem Lösungswasser, scheidet sich beim Erkalten an deren Wandungen aus und bleibt teilweise als Lsg. darin. Die Ggw. von etwas W. ist für das Leuchten der Farbe wesentlich, da die ganz trockene Faser keine schönen Nuancen zeigt. Auch das mkr. Bild bestätigt des Vfs. Annahme, da viele Fasern farblose Zellwände haben, und nur der innere Kanal mit Farbstoff erfüllt ist. Dies tritt namentlich bei Baumwolle hervor, die mit Benzopurpurin gefärbt und in A. getaucht ist. Der grofse Einfluſs der Diffusibilität der Farbstoffe, auf deren Vermögen, Baumwolle substantiv zu färben, ergiebt sich aus Verss. des Vfs., wonach die Beständigkeit von substantiven Baumwollfarben umgekehrt proportional ist ihrer Diffusionsgeschwindigkeit. Durch Verkleinerung der letzteren kann man auch andere Farbstoffe, z. B. Croceïn 3B, in solche verwandeln, die ungebeizte Baumwolle ähnlich wie Benzidine färben; das Mittel, die Diffusibilität zu vermindern, besteht in Umwandlung des Natriumsalzes in das Bariumsalz. — Die Erklärung des Färbeprozesses von Seide hat der Vf. noch nicht in den Bereich seiner Unterss. gezogen, weil die chemische Natur der Seide zu wenig aufgeklärt ist. Die von Witt dafür angeführten Gründe, dafs gerade das Färben der Seide als Bildung einer festen Lösung aufzufassen sei, beruhen nur auf nichts beweisenden Analogien. Namentlich ist das Phänomen der Fluoreszenz von so komplexer Natur, dafs es selbst der Aufklärung bedarf, und nicht dazu dienen kann, andere Probleme aufzuhellen. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 120—27. Yorkshire. Section. [5/2.].) Bodl.

E. Grandmougin, *Übersicht der in den letzten Jahren in der Färbereiindustrie gemachten Fortschritte.* (Schluſs zu S. 533.) B. *Wolle und Seide.* Wichtig für die Vorbereitung der Wolle zum Druck ist das Chloren; die Behandlung mit Zinnsalz ist sehr zurückgetreten. Die Wirkung des Chlorens ist offenbar einmal die Zerstörung der noch in der Wolle zurückgehaltenen SO_2, dann aber auch eine chemische und physikalische Veränderung der Wolle, welche sie zum Färben geeigneter macht. Das Aufdrucken der Farben geschieht unter Zusatz von Essigsäure, Oxalsäure oder am besten Weinsäure; Schwefelsäure ist zu verwerfen. Die Kochenille hat nur noch eine beschränkte Anwendung. Um Weifs auf rotem Grund zu ätzen, dient entweder Zinnsalz oder Hydrosulfit. Über die Anwendung der gebräulichen Farben ist nichts besonderes zu berichten. Um die nachteilige Wirkung der beim Dämpfen sich entwickelnden SO_2 zu verhindern, setzt man den Druckfarben wohl etwas Natriumchlorat zu. Das Drucken auf Seide ist im wesentlichen dem Wolldruck analog.

V. Färberei. A. *Baumwolle.* Sehr bequem in der Anwendung und für die verschiedensten Zwecke brauchbar sind die substantiven Baumwollfarbstoffe, deren einziger Fehler ihre im allgemeinen geringe Lichtechtheit ist. Diese kann zwar erhöht werden durch eine Behandlung mit Kupfervitriol, meist aber zum Schaden der Nuance.

Eine Reihe der direkt ziehenden Azofarbstoffe können auf der Faser diazotiert und durch Kombination mit Phenolen oder Aminen weiter entwickelt werden. Als Entwickler werden in der Praxis verwandt: β-Naphtol, α-Naphtol, Resorcin, Phenol, SCHÄFFER'sche Säure, Dioxynaphtalin, 1,2-Amidonaphtoläther, Amidodiphenylamin, Äthyl-β-naphtylamin, Metaphenylendiamin. Endlich können die substantiven Farbstoffe auch als Beize für andere basische Farbstoffe dienen. Unter den auf der Faser erzeugten Azofarbstoffen hat besonders das Paranitranilinrot Bedeutung gewonnen und beginnt, das Türkischrot für gewisse Artikel zu verdrängen. — Von gröfster Wichtigkeit ist noch immer das Färben auf gebeizten Stoffen. Unter den in erster Linie stehenden Chrombeizen ist die Disulfitverb. die verbreitetste und vorteilhafteste. Von neueren Beizenfarbstoffen verdienen Erwähnung das Madrasblau und besonders die neueren Alizarinfarbstoffe. Unter den auf Thonerdebeize gefärbten Farbstoffen ist das Alizarin der wichtigste. Zur Löslichmachung des Alizarins hat man Ammoniak und Borax vorgeschlagen. — Als Beizmittel für basische Farbstoffe dient noch immer Tannin und tanninhaltige Materialien, welche durch Brechweinstein oder seine in den letzten Jahren aufgetauchten Substitute, für dunkle Nuancen durch holzessigsaures Eisen etc. fixiert werden. Zur Erzeugung indigoähnlicher Töne bei der Garnfärberei werden Indoïnblau und Metaphenylenblau stellenweise angewandt. Ein wertvoller, neuerer basischer Farbstoff ist auch das Nigrisin. Das Küpenblau bleibt fortdauernd ein äufserst wichtiger Artikel, und es ist bis noch nicht gelungen, den Indigo durch einen anderen Farbstoff zu ersetzen, noch ihn auf künstlichem Wege billig genug zu erzeugen. Das Indigosalz von KALLE & Co. ist für die Stückfärberei viel zu teuer. Von der gemischten Indophenolindigoküpe ist man fast ganz zurückgekommen. Für die Erzeugung von Anilinschwarz wird Anilinfluorhydrat empfohlen, welches die Faser weniger schwächt wie das Chlorhydrat. — B. *Wolle.* Das Chloren der Wolle wird in der Färberei noch nicht so allgemein angewandt, als in der Druckerei. Die wichtigsten Beizen für Wolle sind chroms. Kali und Fluorchrom. Für Schwarz wird noch immer vorwiegend Campêche angewandt, daneben Alizarinschwarz, Naphtolschwarz, die Chromotrope etc. Die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser scheint für Wolle nicht ausgeführt zu werden. — C. *Seide.* Angewandt werden hauptsächlich die lebhaften Anilinfarben. Für waschechte Färbungen mufs mit Alaun gebeizt werden. — D. *Gemischte Gewebe.* Für die halbwollenen Stoffe sind wiederum die substantiven Farbstoffe von gröfster Bedeutung. (Mon. scient. [4.] **8**. I. 166—77. März.)

MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Lichtgerbung.* Die für den Kohledruck, Lichtdruck u. andere photographische Druckverfahren verwendeten Verbb., welche bei der Belichtung unlöslich machen: Gelatine, Gummi, Bichromate etc., sind zwar genügend empfindlich, die Bichromatgelatine wird aber schon nach kurzem Lagern im Dunkeln unlöslich. Vf. hat nun Versuche angestellt, um zu erfahren, ob andere Substanzen in dieser Beziehung brauchbarer sind. Nach seiner Ansicht wird n u r das *Bromsilber* in einigen Fällen die Bichromate ersetzen können. Näheres darüber s. im Original. (Phot. Arch. **737**. 65—67. 1/3.)

MEYER.

Richard Kissling, *Zur Kenntnis des „Antibenzinpyrins".* Das von RICHTER (vgl. **93**. II. 400) zur Verhütung von Benzinbränden in chemischen Wäschereien empfohlene und von ihm erfundene Antibenzinpyrin war bisher noch nicht in seiner Zus. bekannt. Nach Untersuchungen des Vfs. besteht dasselbe aus 60—65% Bzn. von D. 0,700, 20—25% eines KW-stoffes. D. 0,825—0,830 u. K. 240—400° u. von ähnlichen Eigenschaften wie das mineralische Colzaöl, und 10—12% einer Magnesiaseife. Obwohl die Erfindung RICHTER's somit etwas ganz Neues nicht bietet, hat sein Präparat doch den Vorteil, die Magnesiaseife in Bzn. vollkommen gelöst zu enthalten, und er hat das grofse Verdienst, durch exakte und elegante Versuche als Ursache der Benzin-

brände die elektrische Erregung, in welche Wolle beim Reiben mit Bzn. gerät, nachgewiesen zu haben. (Chem.-Ztg. **18**. 330. 7/3) MUHLERT.

S. F. Peckham, *Petroleum in seinen Beziehungen zum Asphaltpflaster*. Nachdem Vf. eingehend die Arbeiten besprochen hat, welche sich mit dem Übergange von Petroleum in Asphalt, sowie der künstlichen Verwandlung des Petroleums in Asphalten in bituminösen Materialien beschäftigen, zieht er die praktischen Konsequenzen, welche sich aus den wissenschaftlich festgestellten Thatsachen für die Bereitung von Asphalt u. seine Verwendung als Straſsenpflaster ergeben. Die schlechten Erfahrungen, die man speziell in New-York mit gewissen Asphaltpflastern, welche schon nach einigen Wochen rissig wurden, gemacht hat, sind keineswegs, wie behauptet worden ist, durch die Eigenschaften des Rohprod. und seine Provenienz zu erklären, sondern sind die Folge von Fehlern, die bei der Raffinierung, in der Auswahl u. Menge des erweichenden und bindenden Mediums, in den Mischungsverhältnissen, sowie in der mechanischen Behandlung der Pflasteroberfläche gemacht worden sind. (Am. J. Science, SILLIMAN **277**. 28—34. Vortrag, gehalten vor dem Chemiker-Kongreſs zu Chicago. 25/8. 93.) MEYER.

Charles F. Mabery und **Albert W. Smith**, *Über die Zusammensetzung gewisser Petroleumöle und von Raffinierrückständen*. II. *Die Schwefelverbindungen im Ohiopetroleum* (**91**. I. 1023). Die Vff. verteidigen ihre früheren Angaben gegen die Einwände von KAST und LAGAI (**92**. I. 871). Die Schwefelbestimmung nach CARIUS giebt bei Sulfiden sehr genaue Resultate, wie aus einer Kontrollanalyse des Äthylsulfids folgt; dagegen ist nicht zu erkennen, wie beim Erhitzen von schwefelhaltigen Ölen mit rauchender Salpetersäure in offenen Gefäſsen Verluste vermieden werden können. Daſs die Vff. angenommen hätten, die Sulfide wären als Sulfosäuren in der Reinigungsschwefelsäure enthalten, ist eine miſsverständliche Auffassung von KAST und LAGAI. Die Bildung krystallinischer Verbb. mit Merkurichlorid bestätigen die Vff. nochmals. Es ist wahrscheinlich, daſs KAST und LAGAI nicht Ohioöle in Händen hatten, da diese nur 0,55% S, nicht, wie KAST und LAGAI angeben, 1% enthalten. (Amer. Chem. J. **16**. 83—89. Februar.) BODLÄNDER.

Charles F. Mabery, *Vorläufige Untersuchung des canadischen Schwefelpetroleums*. Das rohe Öl hat D^{20}. 0,86, enthält 0,98% Schwefel und giebt bei 250 mm Druck 11% Destillat unter 150°, 24% zwischen 150 und 300° und 65% über 300°. Das aus Reinigungssäure durch Gieſsen in W. und Waschen mit Sodalsg. gewonnene Öl enthält 9,94% Schwefel und hat D^{15}. 0,86. Das daraus durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene Prod. absorbiert Brom mit groſser Energie, ohne daſs ein KW-stoff der Methanreihe zurückbleibt. Es wurde in sechs Fraktionen vom K. 32—170° zerlegt, deren Schwefelgehalt mit dem K. von 0,43 auf 13,93% steigt. Die einzelnen Fraktionen polymerisieren sich sehr leicht. Das canadische Öl scheint einen ganz anderen Charakter zu haben, als das Ohioöl. Die Versuche werden in gröſserem Maſsstabe fortgesetzt. (Amer. Chem. J. **16**. 89—93. Case-School of Applied Science. Februar.) BODLÄNDER.

Godfrey L. Cabot, *Über die Darstellung von Kohlenschwarz aus Naturgas in Amerika*. Die groſsen Mengen von Naturgas in Nordamerika haben zur Entstehung einer kleinen Industrie Anlaſs gegeben, durch welche aus dem Gas ein sehr brauchbarer Ruſs bereitet wird. Die Fabrikation erfolgt, indem unter einer gußeisernen Platte von 24 Fuſs Durchmesser ein Röhrensystem mit etwa 700—1400 kleinen Öffnungen aus denen Gasflämmchen aufsteigen, langsam, etwa viermal in der Stunde, gedreht wird. Hinter den Röhren dreht sich in gleicher Richtung ein Blech, welches den Ruſs abkratzt. Dieser wird automatisch gesammelt. Um ihn zu verpacken, muſs er luftfrei gemacht und komprimiert werden. Ersteres geschieht, indem man

die Presse mit einem Schaffell bedeckt, welches den Ruſs zurückhält und die Luft durchläſst. Die Kosten des als *Kohlenschwarz* bezeichneten Prod. sind von 2 Dollars 50 auf 3 Cent für ein Pfund zurückgegangen. Im Maximum geben 1000 Kubikfuſs Gas 1 Pfund Kohlenschwarz; die Ausbeute ist aber meist geringer. Das Schwarz enthält 92—93% C, 5—6% O, 1—2% H und keine Mineralsubstanz. Es eignet sich wegen seines schönen Glanzes und der intensiven Farbe als Druckerfarbe. Ein Kohlenschwarz, mit dem 100-fachen Gewicht Bleiweiſs in Öl zerrieben, giebt ein sehr dunkles Grau, welches etwa dreimal so gut deckt, wie eine aus gutem Lampenschwarz bereitete Farbe. Zur Darst. eines Firnis von gegebener Konsistenz erfordert Gasschwarz doppelt soviel Öl, wie Lampenschwarz; die Mischung erfordert mehr Mühe, der Firnis trocknet schlechter und bildet leichter Klümpchen, als der aus Lampenschwarz bereitete. Während Lampenschwarz in W. nicht suspendiert wird, mischt sich Gasschwarz sehr leicht mit demselben, und dies dient zur Erkennung desselben. Verwendung findet das Kohlenschwarz für Druckerschwärze, Schuhwichse, Ofenschwärze und viele andere Zwecke. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 128—30. Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [28/12.* 93.].) BODLÄNDER.

Robt. Irvine, *Notiz zu obiger Mitteilung.* Ruſs aus Gas für Druckerschwärze zu bereiten, war schon vor 30 Jahren in England bekannt; die Konkurrenz gegen das amerikanische, aus dem billigen Naturgas bereitete Gas war aber unmöglich. Durch den schönen sammetartigen Glanz unterscheidet sich Gasschwarz vom Lampenschwarz; das Färbungsvermögen ist aber, entgegen den Angaben von CABOT, nicht gröſser, als das des Lampenschwarzes; störend ist in beiden Sorten die Ggw. von Chrysen und Pyren, die sich in dem zur Darst. der Druckerschwärze angewandten Firnis lösen und das Ausflieſsen der Schrift verursachen. Diese Stoffe können nur durch Erhitzen des Schwarzes auf Rotglut zerstört werden. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 131. Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [6/2.*].) BODLÄNDER.

H. Ries, *Über Carburation des Leuchtgases mit Benzol.* Vf. hat die für den praktischen Betrieb wichtigen Fragen: 1. „ob die Carburation ohne gröſsere Schwierigkeiten in Hinsicht auf Anlage und Betrieb ausführbar ist“, und 2. ob „das Carburationsverfahren gegenüber der gebräuchlichen Aufbesserung des Leuchtgases durch Zusatzkohlen vorteilhaft und unter welchen Verhältnissen“, zu beantworten gesucht. Bezüglich der ersten Frage wurde ein Vers. im gröſseren Betriebe ausgeführt. Der letzte Apparat eines der drei im Betriebe befindlichen Reinigersysteme wurde mit einer Verdunstungsvorrichtung versehen, welche das als Carburiermittel verwendete Bzl. (Rohbenzol I der Chem. Fabrik-Aktien-Ges. Hamburg) in gleichmäſsiger Zuführung aufnahm und dem Gasstrome eine verhältnismäſsig groſse Berührungsfläche mit letzterem darbot. Da die drei Reinigersysteme unabhängig von einander sind, wurde demnach nur ein Teil der gesamten Gasproduktion carburiert; das carburierte Gas mischte sich später in dem allen drei Reinigersystemen gemeinsamen Ausgangsrohr mit dem nicht carburierten Gas. Das Gas wurde, um es von möglichst gleichmäſsiger und niederer Leuchtkraft zu erhalten, ohne Aufbesserungsmaterial aus böhmischer Schwarzkohle hergestellt. Die Leuchtkraft des Gases wurde an drei Stellen fortlaufend geprüft, und zwar das nicht carburierte Gas nach dem Austritt aus der Reinigung, das carburierte Gas unmittelbar hinter dem Carburierapparat, das Mischgas aus beiden, nachdem es einen Weg von 150 m zurückgelegt hatte. Die Steigerung der Leuchtkraft des carburierten Gases betrug im Mittel des 12-stündigen Versuches zwischen 4 und 5 Hefnerlichte, jene des Mischgases 2,04 Hefnerlicht, gemessen im Schnittbrenner bei 127 l Konsum. Zur Erhöhung der Leuchtkraft von 1 cbm Gas um 1 Hefnerlicht waren nahezu genau 4 g Bzl. erforderlich. Eine Ausscheidung des Bzls. aus dem carburierten Gas konnte nicht beobachtet werden. Vf. folgert daher aus seinen Beobachtungen, daſs sich bei Verwendung von Bzl. weder

in der Anlage, noch im Betriebe des Carburierverfahrens Schwierigkeiten erg
daſs vielmehr die angestrebte Verbesserung der Leuchtkraft unseres Steinkohlen
durch die Carburation in gleichmäſsigerer und ausgiebigerer Weise erzielt w
kann, und daſs das carburierte Gas äuſseren Einflüssen in keinem höheren M
unterliegt, als Steinkohlengas, welches mit Zusatzkohlen aufgebessert wurde.

Die zweite Frage, ob u. unter welchen Verhältnissen die Carburation des G
vorteilhaft ist, ist eine rein finanzielle Aufgabe, die Vf. rechnerisch erledigt, in
er einen einfachen Ausdruck für jenen Wert des Carburationsmittels (Bzl.) ausrech
bei welchem für die Gasanstalten die Kosten der Carburation gleich sind jenen
Aufbesserung des Leuchtgases mit Zusatzkohlen. (J. f. Gasbel. **37**. 1—4. Münch
Proskauer

H. Strache, *Das Wassergas und seine Verwendung zu Heizungs- und
leuchtungszwecken*. Bei dem Überhandnehmen der Inkandescenzbrenner (Auer's
Brenner) ist die Verwendung des teuren, KW-stoffreichen Leuchtgases ein materieller
Verlust, da man auf die Ausscheidung des Kohlenstoffs in der Flamme Verzicht
leistet, ja sogar durch Mischen des Gases mit Luft diese Ausscheidung zu verhindern
sucht. Die Beleuchtung wird man billiger und besser besorgen können, wenn man
zu den billigen, bis jetzt nur zu Heizzwecken benutzten Gasen greift, deren Flamme
von Natur aus nichtleuchtend ist. Solche Gase sind: 1. das (durch Überführung von
Kohle in CO durch Einblasen von Luft hergestellte) „*Generatorgas*"; 1 cbm dieses
Gases giebt beim Verbrennen 1450° C. Flammentemperatur. Bei der Herstellung
desselben tritt ein Verlust von 2473 Cal. für das Kilogramm Kohlenstoff dadurch
ein, daſs man die Entstehungswärme nicht ausnützt. — 2. Mehr CO, als das gewöhnliche Generatorgas, besitzt das „*Kohlensäuregeneratorgas*", welches man durch
Überleiten von CO_2 über glühende Kohle gewinnt; hier wird die Verbrennungswärme
des C besser ausgenützt. — 3. Ein anderer Prozeſs, der unter Wärmeabsorption vor
sich geht, ist die Zers. des Wasserdampfes durch glühende Kohlen; dieses Gas, das
gleichzeitigem Einblasen von Luft gewonnen, ist das „*Dowsongas*". — Beide Prozesse,
den wärmeliefernden Generatorgasprozeſs und den wärmeverbrauchenden Prozeſs der
Wasserdampfzerlegung kann man entweder räumlich oder zeitlich von einander
trennen. Früher hatte man die räumliche Trennung vorgenommen, jetzt läſst man
beide Vorgänge in demselben Apparat ablaufen und erzeugt abwechselnd ein
Generatorgas und dann Wassergas, wobei die glühende Kohle selbst als Wärmespeicher aufzufassen ist. Um eine völlige Reduktion der CO_2 zu CO zu erzielen,
wird die Luft zum „Warmblasen" von unten, der Dampf zur Gaserzeugung von oben
eintreten gelassen. Hierbei darf die Temperatur nicht unter 500—600° C. sinken.
Für jedes in Wassergas übergeführte Kilogramm C müssen 2,87 kg C in Generatorgas umgewandelt werden, wobei aus 1 kg C entstehen 1,864 cbm CO, 1,864 cbm H_2 =
3,728 cbm Wassergas, und aus 2,87 kg C 5,35 cbm C + 10,70 cbm N_2 = 16,05 cbm
Generatorgas; mithin sind zur Erzeugung von 1 cbm Wassergas 1,04 cbm C erforderlich
und es entstehen nebenbei $\frac{16{,}05}{3{,}728}$ = 4,3 cbm Generatorgas. Nach der theoretischen
Ableitung sind in den aus 1,04 kg C entstandenen Gasen in 1 cbm Wassergas 2813 Cal.
in 4,3 cbm Generatorgas 4377 Cal., zusammen 7190 Cal.; unter Berücksichtigung, daſs
die Gase heiſs (800°) entweichen, müssen noch 1292 Cal. zugefügt werden, so daſs
der Cal.-Wert von 1,04 kg C auf 8482 Cal. wächst. Von der vorhandenen Verbrennungswärme des C sind dementsprechend 33,2% im Wassergas, 51,6% im
Generatorgas und 15,2% Verlust. Man hat hier ein hochwertiges Gas, welches sich
auch zur Fernleitung eignet. Aufserdem kann man die weiteren 51,6% des Generatorgases nutzbringend verwenden.

Vf. beschreibt den Apparat, welcher bei uns zur Darst. des Wassergases dient;
derselbe ist nach Patenten der Dortmunder Wassergas-Aktiengesellschaft konstruiert.

Zusammensetzung, Verbrennungswärme, Flammentemperatur etc. verschiedener Gase.

Gas	Zusammensetzung					
	CO	H	N	CO_2	CH_4	C_2H_4, C_6H_6 etc.
Generatorgas { theoretisch	33,3	—	66,7	—	—	—
Generatorgas { praktisch	26,0	wenig	68,2	5,8	wenig	wenig
CO_2-Generatorgas bei 1000°, theoret.	40,5	—	59,5	—	—	—
Dowsongas bei 800° { theoretisch	36,5	9,2	54,3	—	—	—
Dowsongas bei 800° { praktisch	26,8	18,4	47,0	7,2	0,6	—
Wassergas { theoretisch	50,0	50,0	—	—	—	—
Wassergas { praktisch	40,0	50,0	5,0	4,5	wenig ($0,5\ O_2$)	—
Steinkohlengas, praktisch	8	50	3	2	32	5
CO, theoretisch	100	—	—	—	—	—
H_2, theoretisch	—	100	—	—	—	—

Gas	Verbrennungswärme 1 cbm =	Flammentemperatur	Preis: 1 cbm	Preis: 1000 Cal.	Ausnutzung des C in Prozenten	1 kg C giebt Kubikmeter Gas
Generatorgas { theoretisch	1018	1450	0,30	0,29	69	5,58
Generatorgas { praktisch	700	1212	0,28	0,40	55	4,47
CO_2-Generatorgas bei 1000°, theoretisch	1235	1530	—	—	81	5,30
Dowsongas bei 800° { theoretisch	1350	1560	0,33	0,24	84	5,11
Dowsongas bei 800° { praktisch	1343	—	0,33	0,25	85	5,13
Wassergas { theoretisch	2815	1875	0,75	0,27	Wassergas 33,2	0,96
					Warmes Generatorgas 63,9	4,14
Wassergas { praktisch	2510	1690	2,01	0,80	Wassergas 35,7	1,0
					Warmes Generatorgas 52,9	4,0
Steinkohlengas, praktisch	5100	1360	9,5	1,9	22	0,3
Ölgas, praktisch			25,0			
CO, theoretisch	3050	1955	—	—	69	1,86
H_2, theoretisch	2580	1650	—	—	—	—

Die Darst. des *carburierten Wassergases* ist bei uns mit viel gröfseren Kosten verknüpft, als in Amerika. Jedoch auch in nicht carburierter Form steht dem Wassergas ein weites Feld in der chemischen Industrie offen. Die Beheizung von

Räumlichkeiten damit hat dieselben Vorteile, wie bei der Heizung mit Steinkohlengas, u. a. ist das rasche Erwärmen eines Raumes durch Gas und die bequeme Regulierbarkeit der Wärme hervorzuheben. Der selbstthätige Temperaturregulator von PORGES gestattet, die Temperatur eines Zimmers auf 1° konstant zu erhalten. Obwohl aber 1 ccm Wassergas nur 2500 Cal. Verbrennungswärme giebt, 1 cbm Steinkohlengas bei der Verbrennung zu dampfförmigem W. 5000 Cal., so stellt sich doch das erstere für die Heizung billiger, als dieses. (Dies zeigt u. a. die am Ende des Referates aufgeführte Tabelle.) Um einen Wohnraum von 100 cbm um 20° wärmer zu erhalten, als die äufsere Luft, ist pro Stunde 1,5 cbm Wassergas erforderlich.

Noch mehr als bei der Beheizung stellt sich die Rechnung für das Kochen zu Gunsten des Wassergases. Eine Reihe von Verss. hat dem Vf. gezeigt, dafs auf den einfachsten Gaskochapparaten sich 80% der Verbrennungswärme ausnützen lassen, während die bei uns gebräuchlichen Küchenherde nur ca. 7% Nutzeffekt geben. 1000 nutzbare Calorien kosten am Kohlenherd 6 Pfg., am Wassergasherd 4,8 Pfg. Steinkohlengas, das am teuersten (für 1000 Cal. 7,6 Pfg.) zu stehen kommt, wird jetzt schon in der Wirtschaft statt der Kohlen in gröfserem Umfange benutzt. Das Wassergas wird aber nur dann allgemeine Anwendung zur Beheizung finden, wenn es gleichzeitig zur Beleuchtung dient. Diese letztere wird, da die Carburierung für uns zu teuer ist, durch die Inkandeszenzbrenner (Glühlicht) ermöglicht werden, zumal die Brenner sehr vollkommen konstruiert sind. Den Nachteil, dafs die Leuchtkraft mit der Zeit abnimmt, hat Vf. beseitigt. Die Ursache der Lichteffektverminderung liegt in dem Überzug von Eisenoxyd, der sich auf den Glühstrümpfen ablagert, und der von dem Eisenkohlenoxyd des Wassergases (**93**. II. 191) herrührt. Um das letztere aus dem Wassergase zu entfernen, wäscht man dieses in einem besonderen Apparate mit konz. H_2SO_4, worin sich das Eisencarbonyl mit dunkelroter Farbe l. Beim Verdünnen der Säure verschwindet die Farbe; beim Stehen der Lsg. an der Luft scheidet sich aus der konz. Säure ein violetter Nd. ab. Der Verbrauch der H_2SO_4 ist ein geringer. Vf. bespricht schliefslich die Verwertbarkeit der FAHNEHJELM'schen (Magnesium-) Brenner im Vergleich zum AUER'schen Brenner und stellt den Gaskonsum und die Kosten dieser Beleuchtung denjenigen des Ölgases und der elektrischen Beleuchtung entgegen. Der CO-Gehalt des Wassergases kann nicht als Nachteil desselben bezeichnet werden; die Explosionsfähigkeit des Wassergases, die erst eintritt, wenn der Gehalt der Luft daran 14% beträgt, ist geringer als diejenige des Leuchtgases.

(Verbrennungswärme zu dampfförmigem W. — Flammentemperatur bei Verbrennung mit kalter Luft, ohne Luftüberschufs, berechnet nach BLASS. — Preis im Grofsbetriebe [für 1000 kg Koke = 14 fl.] in Kreuzern; 1 Kreuzer = 2 Pfennige.) (J. f. Gasbel. **37**. 26—31. 41—45. Wien.) PROSKAUER.

James Beveridge, *Die Fabrikation von Strohcellulose.* Für die Bereitung guter Papiersorten aus Stroh ist eine Kenntnis von deren Cellulose- und Kieselsäuregehalt besonders wichtig. Die von MÜLLER für den Cellulosegehalt der einzelnen Strohsorten angegebenen Zahlen sind zu hoch und geben kein richtiges Bild von der Brauchbarkeit des Strohes. Der Vf. behandelt das zu untersuchende Stroh 6—7 Stdn. mit einer wss. Lsg. von Natriumdisulfit, die 2,75% SO_2 und davon 45% als Monosulfit, den Rest im freien Zustande enthält, bei einer Temperatur, die einem Dampfdruck von 60—70 Pfund auf den Quadratzoll über einer Atmosphäre entspricht. Dabei waren die Gehalte an Cellulose, berechnet auf Trockensubstanz, für das Stroh von Weizen 40,9—41,6, Hafer 42,0; Roggen 44,7, Gerste 38,3%, und diese Gehalte entsprachen den in der Praxis gewonnenen Mengen Cellulose. Die Fabrikation der Cellulose besteht im mechanischen Reinigen des Strohes, Digerieren mit Ätznatronlauge, Waschen, Zerkleinern, Reinigen und Bleichen des Strohes. Die Natronlauge

hat $10^1/_2°$ Twaddel, und man verwendet auf 112 Pfund Stroh 21,8 Pfund Ätznatron mit 60% Na_2O; die Digestion dauert 4 Stunden bei einem Überdruck von 60 Pfund auf den Zoll und einer Temperatur von 307° F. Das Auswaschen der Natronlauge erfolgt nach dem Gegenstromprinzip unter Benutzung von möglichst wenig W., da die Lauge immer wieder durch Eindampfen regeneriert wird. Störend ist die Kieselsäure, die, aus dem Stroh stammend, eine äquivalente Menge Natron neutralisiert u. dadurch unwirksam macht. Das Problem der Entfernung der Kieselsäure aus der Lauge ist noch nicht genügend gelöst. Ein anderer Bestandteil des Strohes, das Kali, geht ebenfalls in die Lauge über, und bei einem geeigneten Verf. der Regenerierung der Lauge, könnten die gewonnenen Kalisalze einen Teil der Kosten decken. — Verf., welche eine höhere Ausbeute an Cellulose als etwa 40% vom Gewicht des Strohes ergeben, bieten nur scheinbare Vorteile, da das Material entsprechend schlechter wird und mehr Chlorkalk beim Bleichen verbraucht. Der Feuerungsverbrauch für die gesamte Fabrikation beträgt etwa 24,9 cwts Kohle für eine Tonne Strohcellulose, ausschliefslich der für die Regeneration des Natrons verbrauchten Feuerung. Der Verbrauch an Chlorkalk beträgt etwa 18—20% der produzierten Cellulose. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 101—8. Liverpool. Section. [7/2.*].) BODLÄNDER.

R. Muth, *Über die Farbenänderung des aus Sulfitstoff hergestellten Papiers auf dem Lager*. Dafs Papier, welches aus Sulfitstoff hergestellt ist, der schlecht aufgeschlossen ist, also noch Inkrusten enthält, unter dem Einflufs von Licht u. Feuchtigkeit dunkler wird, ist allgemein bekannt und erklärlich; dafs aber auch Sulfitstoff, welcher keine Inkrusten mittels Phloroglucin erkennen läfst, diese Änderung im Papier verursacht, ist eine bisher unaufgeklärte Erscheinung. Verschiedene Verss. haben nun gezeigt, dafs keineswegs die Harzleimung diese Farbenänderung verursacht, sondern in erster Linie die Anwesenheit von Gerbstoffen, welche in den Kochlaugen deutlich nachgewiesen werden konnten. Imprägnierte man Papier aus Lumpen mit dieser Holz-Kochlauge oder mit einer Lsg. von Tannin, welches 2 Tage lang mit 8%ig. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt worden war, so färbte es sich unter dem Einflusse von Licht und Luft sehr bald gelb und braun. Die stärkste Färbung nahm Papier an, welches Pyrogallussäure enthielt; die Intensität der Färbung wuchs im übrigen mit steigender Löslichkeit der betr. Gerbstoffsorten in W. Erhöht wird derselbe durch einen Zusatz von Glycerin. Die rötlich-braune Färbung, welche gebleichter, trockener Sulfitstoff beim Befeuchten mit Ätznatron annimmt, entsteht wahrscheinlich ebenfalls durch Zers. der in dem Stoffe enthaltenen Gerbstoffe. Dieselbe Erscheinung tritt bei Natron- oder Sulfatstoff auf; durch Auswaschen mit h. W. wird dieser Farbstoff jedoch entfernt, und der Stoff erhält nach dem Trocknen seine Weifse wieder. Erwärmt man den Stoff zuerst mit verd. H_2SO_4, so verhält er sich indifferent gegen Ätznatron, ein Zeichen dafür, dafs auch im Natron- oder Sulfatstoff noch unaufgeschlossene Teile enthalten sind; ob dieselben am Nachdunkeln dieses Papiers schuld sind, ist noch nicht festgestellt. Das Entfernen oder Unschädlichmachen dieser färbenden Stoffe wird bisher durch starke Bleiche angestrebt, wobei die Faser an Festigkeit verliert u. an Substanz einbüfst; werden dagegen zuerst die das Nachdunkeln bedingenden Gerbstoffe extrahiert, so wird nicht nur Bleichmaterial und Stoff gespart, sondern die Festigkeit des erhaltenen Papiers ist auch gröfser, wie bereits praktische Versuche im Grofsen erwiesen haben. (DINGL. Pol. J. **291**. 10. 235—37.) MEYER.

Robert Irvine und **G. Sims Woodhead**, *Über die Gegenwart von Chemikalien in Papier als Rückstand von dessen Darstellung*. Die Vff. weisen namentlich auf die Nachteile eines Schwefelgehaltes im Papier hin. Der Schwefel kann in das Papier gelangen durch Zers. des Thiosulfats, welches zur Zerstörung des Chlorkalkes im Überschufs zugesetzt wurde, oder durch Zers. von Ultramarin. Der aus den Hypo-

sulfiten stammende Sulfidschwefel wird durch Befeuchtung des Papieres mit Wasser- und Bleiacetat durch die Braunfärbung nachgewiesen. Wenn das Papier neutral oder alkalisch reagiert, so giebt Ultramarin hierbei kein H_2S ab, sondern erst nach dem Ansäuern. Der freie oder Sulfidschwefel reagiert mit dem Leinöl der Druckerschwärze unter Entwickelung von H_2S. Um diesem Übelstande vorzubeugen, empfiehlt der Vf., an Stelle der Thiosulfate Sulfite zur Zerstörung des Chlorkalkes anzuwenden u. zur Verdeckung des gelben Farbentons statt Ultramarin, Berlinerblau oder Anilinblau. Das beste Antichlor wäre, wenn es billig genug zu erhalten wäre, Wasserstoffsuperoxyd. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 131—33. Glasgow and Scottish Section Edinburgh [6/2.*].)

BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn und **F. H. van Lent**, *Untersuchung von Kautschukgegenständen.* Die Unters. von Kautschukgegenständen beschränkte sich bisher meist nur auf die Bestimmung des spez. Gewichtes, allenfalls eine Aschen- und Schwefelbestimmung und Extraktion mit Bzn., CS_2 oder Terpentinöl. Bei der englischen Marine prüft man den Kautschuk durch Erhitzen trocken auf ca. 135° und mit W. im Rohr auf ca. 170°, während 2—4 Stunden. Die guten Sorten widerstehen dieser Behandlung, die schlechten quellen auf, schmelzen oder werden hart und bröckelig. Einen grofsen Fortschritt bezeichnen die Unterss. von ROBERT HENRIQUES (**92**. II. 999; **93**. II. 169. 397). Er fand, dafs die Kautschuksurrogate, speziell die durch Einw. von S_2Cl_2 auf fette Öle gewonnenen sog. Faktis durch alkoh. Natron gelöst werden, während reiner Kautschuk davon fast gar nicht angegriffen wird. Vff. haben die HENRIQUES'sche Methode bei zahlreichen Analysen angewandt u. konnten häufig mit Hilfe derselben Verfälschung durch Surrogate nachweisen. Übrigens ist zu beachten, dafs verschiedene Kautschuksorten harzartige Körper enthalten, welche natürlich durch alkoh. Natron auch gelöst werden. Immerhin soll ein guter Kautschuk im allgemeinen davon nur wenige Prozente enthalten. Aufser der Bestimmung des in alkoh. Natron Löslichen führt Vf. noch die Aschenbestimmung aus, und zwar einfach, wenn auch nicht ganz genau, durch vorsichtiges Abbrennen und Glühen, und die oben erwähnte trockene und nasse Erhitzungsprobe. Der Aschegehalt der untersuchten Kautschukgegenstände variierte zwischen 0 und 71%, das in alkoh. Natron l. (auf aschefreien Kautschuk berechnet) zwischen 3 und 58%. Die Faktis enthaltenden Gegenstände halten auch die nasse Wärmeprobe nicht aus, sondern zersetzen sich dabei unter Bildung widerlich riechender Produkte. Zu bemerken ist noch, dafs es Kautschuksorten giebt, die ziemlich viel (harzartige) Extraktivstoffe enthalten und doch eine gute Ware darstellen. (Chem.-Ztg. **18**. 309—12. 3/3.) MUHLERT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die an Kautschukgegenstände zu stellenden Forderungen.* Im Anschlufs an die vorstehende Untersuchung stellt Vf. folgende Forderungen. 1. Extraktprobe (nach HENRIQUES). 3 g des in dünne Blättchen zerschnittenen Kautschuks mit 50 ccm einer 6%igen Lsg. von reinem Ätznatron in 96%igem A. 6 Stunden gekocht, sollen höchstens 8% (auf aschefreien Kautschuk berechnet) verlieren. Der alkohol. Extrakt darf nur Schwefel und Kautschukharze enthalten. 2. Trockene Wärmeprobe. 2 g während 2 Stunden auf 135° erhitzt, dürfen ihre Eigenschaften nicht verändern und höchstens 1,5% des aschefreien Kautschuks an Gewicht verlieren. 3. Nasse Wärmeprobe. Ebenso soll ein Stück Kautschuk, in einem halb mit W. gefüllten Rohre 4 Stunden auf 170° erhitzt, sich nicht verändern. 4. Aschebestimmung. 0,5—1 g werden im Porzellantiegel zunächst mit kleiner Flamme erhitzt und dann vorsichtig eingeäschert.

Für den Schwefelgehalt glaubt Vf., noch keine Maximalzahl aufstellen zu sollen, da unsere Kenntnisse über dessen Einfluſs noch zu mangelhafte seien. Die Art der zu fordernden Asche hängt natürlich von dem Verwendungszwecke des Kautschuks ab. Gegenstände, welche mit SS. in Berührung kommen, werden am besten unter

Zusatz säurebeständiger Substanzen, wie $BaSO_4$ und $PbSO_4$, herzustellen sein, für die meisten Verwendungsarten dürfte sich Zinkweifs empfehlen. Für rote Kautschuks ist Schwefelantimon als Zusatz zu fordern. Der Aschegehalt kann bis 25 und 50% gehen, ohne dafs die Elastizität des Kautschuks wesentlich beeinflufst wird. Vf. will eine erste Anregung zur weiteren Ventilierung der von ihm behandelten Frage gegeben haben. (Chem.-Ztg. **18**. 329—30. 7/3.) MUHLERT.

F. H. Haenlein, *Über die Ursache der sauren Gärung der Gerbebrühen.* Bei der als Gärung allgemein bezeichneten Säuerung der Gerbebrühen nimmt der Gerbstoffgehalt successive in dem Mafse ab, als er von der tierischen Blöfse aufgenommen wird, und die Nichtgerbstoffe erleiden eine qualitative Veränderung. Nach WLADIKA entstehen bei der Säuerung hauptsächlich flüchtige organische Säuren, besonders Essigsäure, u. nichtflüchtige organische Säuren, namentlich Milchsäure. Diese Zers.-Prodd. liefert besonders der Zucker.

Um den Beginn der Gärung in einfacher Weise festzustellen, hat Vf. einen Apparat konstruiert, der aus einem Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Kork besteht, durch dessen eine Bohrung eine oben trichterförmige, mit Wattepfopf versehene Röhre bis auf den Boden des Glaskolbens geht, während durch die andere Bohrung eine kurze Glasröhre geht, die nach unten gar nicht und nach oben nur wenig über den Kork ragt. Die letztere Röhre ist oben durch ein Schlauchstück, ein Glasrohr mittels durchbohrten Korks luftdicht mit einem Eudiometerrohr verbunden, das durch ein Stativ gehalten wird. Kolben, Verbindungsrohr und Eudiometer werden mit der Gerbebrühe gefüllt und bei Zimmertemperatur hingestellt. Bei ungekochten Brühen war nach drei Wochen in dem Eudiometer eine gröfsere Menge Gas angesammelt, während bei gekochter Brühe selbst nach 77 Tagen keine Gasentwicklung zu bemerken war. Die Säuerung der Gerbebrühen ist mithin eine echte Gärungserscheinung. Die Gärung verlief für Fichtenrindenbrühen bei mäfsigen, bez. mittleren Konzz. (10—20 g Rinde auf 720 ccm Brühe) am stärksten, bei sehr schwachen Brühen (2 g Rinde) sehr gering, bei starken Brühen (50 g Rinde) nur $^1/_6$—$^1/_7$ der Gröfse bei mittleren Konzz. Verfolgte man den zeitlichen Verlauf der Gärung, so ergab sich, dafs die Intensität bald nach dem Beginn sehr rasch anwächst, am vierten Tage das Maximum erreichte und nach dem Übersteigen des Maximums anfangs schnell und zuletzt nur langsam wieder abnahm. Der Erreger der Gärung erwies sich als eine die Fichtenrinde selbst bewohnende Bakterienart, die Vf. *Bacillus corticalis* nennt. Länge 0,7 bis 1 μ, Breite 1,4—2 μ. Die Stäbchen liegen meist einzeln; selten hängen sie in geringer Anzahl zusammen, wenn man den Bacillus in Gelatine-, Agar-Agar- oder Kartoffelreinkulturen untersucht. In den in Gärung befindlichen Gerbebrühen setzen sich die Bacillen als feiner Nd. ab, der aber nicht aus einzelnen kurzen Stäbchen, sondern aus Ketten von Scheinfäden besteht, die bei geringem Druck in die einzelnen Stäbchen zerfallen. Der Bacillus ist sehr stabil, verträgt eine lange Periode der Trockenheit, ohne seine Virulenz einzubüfsen. Er kommt bei Temperaturen von +6° bis über 40° hinaus fort und wächst am besten zwischen 30 und 40°. Durch Siedehitze wird er schon in $^1/_2$ Stunde getötet. Bac. corticalis gedeiht am besten bei Tageslicht, kann aber auch, wenn schon weit weniger gut, im Dunkeln leben. Er verträgt relativ wenig freie Säuren und stellte schon bei Ggw. von 0,5% Essigsäure seine Lebensthätigkeit ein.

Bei der Gärung werden, wie Vf. nachweisen konnte, die gerbenden Stoffe der Fichtenrindenbrühe nicht angegriffen, sondern nur die nicht gerbenden, die eine merkliche Abnahme ihrer Menge erfahren. Wie nicht anders zu erwarten, werden durch den Bac. corticalis die Zuckerarten der Fichtenrinde vergoren unter Entw. von wenig CO_2, viel H und freier Säure. In allen Fällen, wo die Gasentwicklung unterbleibt, findet auch keine Säurebildung statt. Der Bac. corticalis vermag auch reine Zucker-

arten (Trauben-, Rohr- und Milchzucker) in H, CO_2 und eine nicht näher unters. Säure zu zersetzen. Endlich gelang es Vf. auch, den Bac. corticalis in den sauren Fichtenbrühen der praktischen Betriebe sicher nachzuweisen. Eichenrinde, Mimosenrinde u. Sumach verhielten sich bei der Gärung der daraus hergestellten Brühen wie Fichtenrinde; bei Quebrachoholz- und Myrobalanenbrühen wurde das beschriebene Gärgasgemisch nicht erhalten. (DINGL. Pol. J. **291**. 186—90. 209—14. Freiberg. Gerberschule.) HEFELMANN.

J. von Schroeder und **A. Bartel**, *Zur Extraktion der Gerbmaterialien.* Im vorigen Jahre (**93**. II. 739) hatten Vff. gezeigt, daſs bei kurzer Kochdauer von einigen Stunden bei Anwendung hinreichender Wassermengen die gerbenden Stoffe zum allergröſsten Teile extrahiert werden, und daſs bei längerem Sd. an sich unl. Nichtgerbstoffe gelöst werden. Für die Praxis der Extraktfabrikation ergab sich aus diesen Beobachtungen die Forderung, die Extraktion der Gerbmaterialien nicht zu weit zu treiben. Bei Fortsetzung dieser Verss. haben Vff. dieselben Wassermengen genommen, dagegen die Dauer der zweiten und dritten Extraktion von je 48 Stunden auf je 2 Stunden herabgesetzt. Der Vergleich dieser Verss. mit den früheren (l. c.) ergiebt folgende Resultate:

	Gel. Nichtgerbstoffe. Kochdauer					Gel. Gerbstoffe. Kochdauer	
	2 Stdn.		6 Stdn.		98 Stdn.	4 Stdn.	98 Stdn.
Eichenrinde wie	100	zu	109	zu	243	0,95 %	0,80 %
Fichtenrinde wie	100	zu	112	zu	228	1,11 „	1,30 „
Valonea wie	100	zu	102	zu	206	2,48 „	0,91 „
Myrobalanen wie	100	zu	101	zu	136	0,61 „	0,80 „
Sumach wie	100	zu	102	zu	165	1,64 „	2,59 „
Quebrachoholz wie	100	zu	103	zu	268	2,53 „	2,95 „
Eichenholz wie	100	zu	105	zu	120	1,27 „	1,57 „

Hieraus folgt, daſs zu langes Sd. keine gröſsere Gerbstoffausbeute liefert, und zudem die Qualität der Extrakte erheblich schädigt. Um einen öfteren Brühewechsel im Groſsbetrieb zu erzielen, wird man den Inhalt des Extraktionsgefäſses nicht zu groſs im Verhältnis zu der Menge des Gerbmaterials nehmen dürfen. Für analytische Zwecke bleibt das Verf. der Gerbstoffextraktion mittels des R. KOCH'schen Apparates als brauchbar bestehen, wenn es auch nicht bis auf den letzten Rest allen Gerbstoff in Lsg. bringt. Bei einer zweiten Auslaugung von Gerbmaterialien nach demselben Verf. wurden noch Gerbstoff extrahiert:

bei Fichtenrinde	Valonea	Myrobalanen	Sumach	Quebrachoholz	Eichenholz
0,29—0,38%	0,30—0,54%	0,22%	0,65—1,11%	1,52—1,69%	0,72%

Für praktische Zwecke ist es jedoch empfehlenswert, sich mit dem konventionellen Verf. einer einmaligen zweistünd. Extraktion der Gerbmaterialien zu begnügen, da vergleichbare Resultate erzielt werden. (DINGL. Pol. J. **291**. 259—63. Tharand. Forstakademie.) HEFELMANN.

Johannes Pässler, *Gerbt Tannin die tierische Haut?* Es ist die Ansicht vielfach verbreitet, daſs die pathologischen Gerbstoffe, speziell das Tannin selbst, nicht im stande seien, tierische Haut in Leder überzuführen. Dies ist jedoch der Fall. Nur bekommt, wenn man mit reiner Tanninlsg. gerbt, das gebildete Leder einen leeren, blechernen Griff, was aber nur dem Fehlen von S., die sich aus den gewöhnlichen Gerbmaterialien immer entwickelt, zuzuschreiben ist. Setzt man Essigs. oder säurebildende Materialien zu, so wird auch der Griff weich und geschmeidig, wie bei einer normalen Gerbung. (Chem.-Ztg. **18**. 363. 14/3.) MUHLERT.

Patente.

A. Hough, Forrest Hill, Surrey, *Verbesserungen in Platten für Akkumulatoren.* Man zieht Kupferdraht durch ein eben im Erstarren begriffenes Bad von geschmolzenem Blei; der so mit Blei bedeckte Draht wird zu Drahtnetz verarbeitet, die Maschen des Drahtnetzes werden mit Bleioxyd ausgefüllt und bedeckt, am besten mit einem trockenen Gemische von grobkörniger und feingemahlener Glätte. Man bringt die Platte zwischen Schichten von Filz, der mit H_2SO_4 getränkt ist, nimmt sie nach etwa 6 Stunden heraus, läfst 12 Stunden trocknen und reduziert wie gewöhnlich zu schwammigem Blei. (EP. 23 750. 23/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 44. 31/1.) BODL.

L. Briant, London, und **W. H. Walker**, Southport, *Verwendung von Mehlsorten, die reich an Diastase sind.* Die Verwendung von feineren Mehlsorten für die Brotbereitung bewirkt, dafs das Brot trockner und geschmackloser ist als früher, weil die an Diastase reichen Keime aus dem Mehl abgeschieden sind. Um die Diastase dem Mehl wieder zuzuführen, extrahiert man aus geringeren Sorten Mehl dieselbe durch Behandlung mit W. von nicht über 120° F., während $1^1/_2$ Stunden unter beständigem Umrühren. Ein Zusatz von SO_2 oder von Salicylsäure verhindert die Einw. von Mikroorganismen. Man filtriert den wss. Auszug und dampft ihn im Vakuum bei nicht höherer Temperatur als 120° F. auf D. 1,450 ein. Man setzt von dem Extrakt 6 Unzen bis 1 Pfund zu einem Sack Mehl. (EP. 23 748. 23/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 55. 31/1.) BODL.

C. A. Sahlström, London, *Verbesserungen in der Konservierung von Nahrungsmitteln und anderen Substanzen.* Man bedeckt die zu konservierenden Stoffe in einem geeigneten Gefäfs mit einer konservierenden Fl., evakuiert alle Gase aus den Geweben, läfst langsam atmosphärische Luft zutreten und preſst dann mit einem Druck von 2—6 Atmosphären Luft ein, wodurch die konservierende Fl. in alle Poren der Substanz eindringt. Den Überschufs der Fl. läfst man abfliefsen und verpackt die Stoffe mit oder ohne Schutzflüssigkeit. Um Fische einige Tage haltbar aufzubewahren, genügt als Schutzflüssigkeit eine 1—2,5%ige Salzlsg. oder Seewasser. Für längere Aufbewahrung von Fischen setzt man der verd. Salzlsg. 1—$2^1/_2$% Borsäure oder Borax, 0,1—0,5% Glycerin und 0.001—0,01% Nelkenöl zu. Zum Pökeln von Fleisch oder Fisch wendet man eine konzentriertere Salzlsg. mit nur wenig Glycerin und Borsäure an. Zum Konservieren von Eiern wird weniger Borsäure u. mehr Glycerin angewandt. Früchte werden mit einer Lsg. von 2—5% Zucker, $^1/_2$—2% Glycerin, 1—1,5% Borsäure u. 0,001—0,01% Nelkenöl eingelegt. Fleisch wird mit geschmolzenem Fett mit 1—2,5% Borsäure oder ohne dieselbe bedeckt. Die konservierten Substanzen enthalten nur wenig von den schützenden Stoffen und bewahren auch bei langem Transport ihr ursprüngliches Aussehen und ihren Geschmack fast unverändert. (EP. 1954. 28/1. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 56. 31/1.) BODL.

T. R. Allison, London, *Ein verbessertes Extrakt von Coca.* Nur die Schalen der Frucht der Cocapflanze werden mit W. unter Zugabe von *Kleie* maceriert. Das Ganze wird drei Stunden bis nahe zum K. erhitzt, filtriert und eingedampft. Die Kleie soll eine bessere Extraktion der wirksamen Stoffe der Schalen bewirken und das Abschäumen des Cocafettes entbehrlich machen. (EP. 4117. 24/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 56. 31/1.) BODL.

J. D. Gilmour, Glasgow, *Verbesserungen in der Fabrikation von Cyaniden und Cyanverbindungen.* Ein Gemisch von Kohle mit Alkali (Oxyd oder Carbonat) oder alkal. Erde, am besten aber mit Kali, wird in einem Stickstoffstrome stark erhitzt. Das in Cyanid verwandelte Produkt wird ausgelaugt und bei Siedehitze mit CO_2 behandelt. Der durch diese entwickelte Cyanwasserstoff wird verflüssigt und durch Neutralisation von Natronlauge in Cyannatrium verwandelt. Die CO_2 wird durch Verbrennung von Kohle an der Luft dargestellt, und der nach Absorption der CO_2 aus dem erhaltenen Gasgemenge zurückbleibende Stickstoff wird, wie oben angegeben, über das glühende Gemisch von Kohle und Alkali geleitet. (EP. 24 116. 31/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 37—38. 31/1.) BODL.

G. F. Strawson, Newbury, Berks, u. **W. Fream**, Downton, Wils, *Verbesserungen in der Darstellung von Kupfersulfat.* Das zur Vertreibung von Insekten zu verwendende Kupfervitriol wird aus einer Lsg., die 0,1% Eukalyptusöl enthält, unter beständigem Umrühren zur Krystallisation gebracht. (EP. 23342. 19/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 57, 31/1.) BODL.

R. W. E. Mac Ivor und **A. Cruickshank**, London, *Eine Methode zur Darstellung von blauem Ultramarin aus dem als grünes Ultramarin bekannten Produkt.* Das nach irgend einer Methode dargestellte grüne Ultramarin wird in blaues Ultramarin durch Erhitzung unter Druck mit einer mit Schwefel gesättigten Lsg. von Natriumsulfid oder durch Erhitzung des mit Schwefel gemischten grünen Ultramarins mit Natriumsulfidlsg. verwandelt, wobei auf 39 Teile Schwefel, 64 Teile Schwefelkalium angewandt werden. Die erhaltene Nuance variiert je nach der Erhitzungsdauer und der Menge des grünen Ultramarins. Am besten wendet man eine Tonne des letzteren auf 280 Gallonen Sulfidlsg. an und erhitzt den so erhaltenen dünnen Brei nicht länger als 14 Stunden. (Der Druck ist nicht angegeben. Ref.) Die Konzentration der Sulfidlsg. kann von 1—20% variieren. Zum Schluſs wäscht man das blaue Ultramarin mit W. und trocknet es. (EP. 19411. 28/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 1015. Dez. 1893.) BODL.

F. W. Stoddart, Bristol, *Verbesserung in der Darstellung photographischer Platten oder Films.* Man vermischt einen der üblichen Entwickler, z. B. Brenzkatechin, Hydrochinon oder Pyrogallussäure, mit der lichtempfindlichen Emulsion, indem man auf je eine Fluidounce der Emulsion 5 Grains des Reduktionsmittels, das man vorher in möglichst wenig W. l., verwendet. Auch kann man das Reduktionsmittel auf die fertige Platte auftragen. Die exponierte Platte wird mit einer 5%igen Natriumcarbonatlsg. oder einer äquivalenten Lsg. eines anderen Alkalis entwickelt. (EP. 23251. 16/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. Dez. 1893.) BODL.

F. N. Turney, Nottingham, *Ein verbesserter Prozeſs zur Reinigung von Abfallölen.* Das von der Sämischlederfabrikation abfallende Öl, welches W., Farbstoff und Hautabfälle enthält, wird mit CS_2 oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel versetzt. Beim ruhigen Stehen der Mischung scheiden sich W. u. die Verunreinigungen am Boden aus, und die obere Schicht wird zur Wiedergewinnung von Öl und CS_2 destilliert. Das Öl kann für Gerbereizwecke benutzt werden, ohne daſs die Produkte farbig oder schmutzig werden. Auch zur Reinigung von Schmierölen oder anderen Ölen kann dieses Verfahren angewandt werden. (EP. 1349. 13/1. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 46. 31/1.) BODL.

A. F. St. George, Redhill, Surrey, *Darstellung von künstlichem Kautschuk.* Man läſst Terpentindampf durch ein erhitztes Rohr von $^1/_8$ Zoll oder weniger Durchmesser aufwärts gegen einen Spray von HCl oder einer anderen Säure streichen, wobei feste „Stücke von Kautschuk" gebildet werden. Den entweichenden Dampf kondensiert man durch Kühlung und schüttelt die Fl. mit HCl, wobei gleichfalls Kautschuk entsteht. (EP. 15544. 30/8. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 48. 31/1.) BODL.

J. Hauff, Feuerbach bei Stuttgart, *Photographische Entwickler.* Nach weiteren Unterss. über die Entwickelungsfähigkeit der alkylierten o-Amidophenole eignen sich zu Entwicklern die folgenden Verbb.: Methyl-, bezw. Äthyl-o-amidophenol, Dimethyl-, bezw. Diäthyl-o-amidophenol, Methyl-, bezw. Äthyl-(v-)m-amido-o-kresol, Dimethyl-, bezw. Diäthyl-(v-)m-amido-o-kresol, Methyl-, bezw. Äthyl-(s-)p-amido-m-kresol, Dimethyl-, bezw. Diäthyl-(s-)p-amido-m-kresol, Methyl-, bezw. Äthyl-(v-)o-amido-m-kresol, Dimethyl-, bezw. Diäthyl-(v-)o-amido-m-kresol, Methyl-, bezw. Äthyl-(a-)m-amido-p-kresol, Dimethyl-, bezw. Diäthyl-(a-)m-amido-p-kresol. (Patentbl. **14**. 1184. DRP. 71816. 25/9. 91. — Zus.-Pat. zu 69582. 20/8. 91; C. **93**. II. 783.)

W. N. Blakeman jr., Mount Vernon, Grafschaft Westchester, Staat New-York, V. St. A., *Verdicken trocknender Öle.* Zweck des Verfahrens ist das Verdicken trocknender Öle unter Erhaltung der hellen Farbe des Öles. Dies soll dadurch erreicht werden, daſs man Thonerdenseife mit der 3—5-fachen Menge Sonnenblumen-

oder Baumwollsamenöl in der Wärme mischt u. von der so erhaltenen gallertartigen Masse dem trocknenden Öle (z. B. Leinöl) 5—7% zusetzt. (Patentbl. **15**. 26. DRP. 72 389. 9/5. 93.)

H. Pfanne, Rixdorf bei Berlin, *Apparat zur Herstellung von Firnis mittels Elektrizität.* Man vermischt gereinigtes Leinöl innig mit Wasser und Schwefelsäure und leitet einen elektrischen Strom 2—3 Stunden lang hindurch. Es ist hierbei notwendig, dafs das Gemenge stets eine Emulsion bilde, was man dadurch erreicht, dafs man in dem Gefäfs eine Rührvorrichtung anordnet, die abwechselnd in der einen oder in der anderen Richtung rotiert. Diese Umkehrung der Richtung geschieht selbstthätig mittels zweier Riemen und Losscheiben. Gefäfs und Rührvorrichtung sind von Metall und gegen einander isoliert, so dafs behufs Durchleitung des elektrischen Stromes der eine Pol einer Dynamomaschine mit dem Gefäfs, der andere mit der Rührvorrichtung leitend zu verbinden ist. (Patentbl. **14**. 1176. DRP. 71493. 7/7. 92.)

A. Mitscherlich, Freiburg i. Br., *Erzeugung von Gerbmaterialien, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfitzellstofflaugen.* Die Sulfitzellstofflauge wird eventuell nach Neutralisation mit Kalk der Osmose unterworfen. Hierbei gehen gewisse organische Körper nicht durch die Membran. Dieselben kommen zur Verwendung als Gerbmaterial, nach voller oder teilweiser Bindung des damit verbundenen Kalkes vermittels Säure oder als Eindickungsmittel, nach starkem Eindampfen oder Sättigen mit Kalk, oder endlich als Klebmittel, nach Entfernung des Kalkes mittels kohlensaurer Alkalien. Durch die Membran gegangen sind andererseits gelöste anorganische Salze, sowie ein organischer Körper, der durch Hefezusatz in Gärung behufs Alkoholgewinnung versetzt werden kann. (Patentbl. **14**. 1196. DRP. 72161. 7/8. 91.)

A. Mitscherlich, Freiburg i. Br., *Darstellung eines Klebe-, Binde- und Eindickungsmittels aus Zellstoffablaugen.* Anstatt wie in Patent Nr. 72161 die Ablaugen erst durch Diffusion zu reinigen, werden dieselben mit Kalkmilch oder Kreide neutralisiert, dann bis zum spez. Gew. 1,2 konzentriert und mit $^1/_4$ ihres Volums Kalkbrei von 1,2 spez. Gew. heifs verrührt, bis eine bei gewöhnlicher Temperatur dicke breiige, durchsichtige Masse entstanden, und der Kalk ganz verschwunden ist. Die Verbindung der organischen Körper der Ablauge mit dem Kalk zieht nach dem Trocknen kaum mehr Feuchtigkeit an, so dafs damit gekittete Massen nicht zerfallen. Die Masse soll zur Herstellung von Preſskohlen, sowie zur Verkittung pulveriger Substanzen oder zu Verdickungszwecken gebraucht werden. (Patentbl. **15**. 25. DRP. 72 362. 21/10. 91.)

E. Fontenilles & Desormeaux, Paris, *Reinigung und Entfärbung von tanninhaltigen Flüssigkeiten.* Man versetzt die tanninhaltige Fl. mit einer 15—20% ihres Gehaltes an Tannin betragenden Lsg. von Oxalsäure. Nachdem der erhaltene Nd. sich abgesetzt hat, zieht man die klare Lsg. ab und reinigt sie in bekannter Weise wieder durch Behandlung mit Eiweifs und Zentrifugieren. (Patentbl. **14**. DRP. 71777. 22/12. 92.)

Müller & Dubois, Rheinau bei Mannheim, *Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff.* Ein Gemisch von Chlorschwefel (zweckmäfsig im Überschufs) und Schwefelkohlenstoff wird unter Zusatz von Metallen (Eisenpulver) oder von Metallchloriden (Eisenpulver) oder von Metallchloriden (Eisenchlorid) erwärmt: $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$. Die vom ausgeschiedenen Schwefel abgelassene Fl. wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffs vom überschüssigen Chlorschwefel der fraktionierten Dest. unterworfen. An Stelle von Chlorschwefel (S_2Cl_2) können auch die höher chlorierten Verbb. des Schwefels verwendet werden. (Patentbl. **15**. 131. DRP. 72 999. 18/4. 93.)

F. von Heyden Nachfolger, *Darstellung von Kohlensäureestern des Brenzkatechins und seiner Monoalkyläther.* Die Kohlensäureester des Brenzkatechins, seiner Monoalkyläther (z. B. Äthyl-, Propyl-, Isopropyläther) und des Homobrenzkatechinmethyläthers werden erhalten durch Behandlung dieser Phenole als solcher oder in Form ihrer Salze mit Phosgen event. im Druckgefäfs u. bei Ggw. eines als Lösungsmittel dienenden indifferenten Stoffes (wie Benzol):

$$2C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{OH} + COCl_2 = CO(OC_6H_4OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

Die so entstehenden Stoffe sind farblos, unl. in W., l. in A. u. Ä. u. sich sich vor den freien Phenolen durch ihre neutrale Rk., ihr indifferentes Verh gegen die Haut, durch das Fehlen von ätzenden Eigenschaften, von Geruch u. schmack aus. Sie sind deshalb sehr brauchbare Arzneistoffe, welche im tieri Organismus in Kohlensäure und die betreffenden Phenole zerlegt werden. (Pate **15**. 103. DRP. 72 806. 12/7. 92.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Thann i. E. *Darstellung von künstlichem Moschus.* Die nach dem Verf. des Patents 47 599 hältlichen und durch Nitrierung Moschus liefernden Kohlenwasserstoffe sind einfa butylierte (bezw. propylierte und amylierte) Kohlenwasserstoffe der aromatisch Reihe. Weitere Verss. haben gezeigt, dafs auch kompliziertere aromatische Koh wasserstoffe, und zwar die Diphenyl- und Triphenylmethankohlenwasserstoffe, we in demselben Benzolkern gleichzeitig die Butyl- (bezw. Propyl- und Amyl-) Gru und Methyl- oder Äthylgruppe enthalten, bei energischer Nitrierung nach Mosc riechende Prodd. liefern. So werden z. B. Dibutylditolylmethan, $CH_2([C_6H_3][CH_3][C_4H_9])_2$, Dibutyldixylylmethan, $CH_2([C_6H_2][CH_3]_2[C_4H_9])_2$, Tributyltritolylmeth $CH([C_6H_3][CH_3][C_4H_9])_3$, Tributyltrixylylmethan, $CH([C_6H_2][CH_3]_2[C_4H_9])_3$, bei Nitrierung zersetzt, und es entstehen die nach Moschus riechenden krystallisieren Produkte: Trinitrobutyltoluol, bezw. Trinitrobutylxylol. (Patentbl. **15**. 131. D 72 998. 4/3. 93. — Zus.-Pat. zu 47 599. 3/7. 88.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von J kresolen.* Die in dem Patent Nr. 49 739 und seinen Zusätzen beschriebenen J verbb. von Phenolen und deren Carbonsäuren sind dadurch charakterisiert, dafs ihnen das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt ist; sie sind sämtlich amorph Natur und mehr oder weniger gefärbt. Zu einer ganz anderen Klasse von Jodver die durch ihre Krystallisationsfähigkeit und absolute Farb- und Geruchlosigkeit a gezeichnet sind, gelangt man, wenn man nicht mit überschüssigem Alkali, sonde mit einer ganz genau berechneten Menge Ätzalkali oder Carbonat in grofser Ver arbeitet. So bildet sich durch Einw. von Jod (oder Jodverbb. und ein das Jod Freiheit setzendes Agens) auf eine Lsg. von 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresot säure) in nicht mehr als $1^1/_2$ Mol. eines Alkalicarbonats oder 3 Mol. eines Alk hydroxyds Trijodkresol, $C_6HJ_3.CH_3.OH$ (wl. in A. und Lg., ll. in Ä., Bzl., Chl in fetten Ölen). Analog verläuft die Jodierung der o- u. p-Kresotinsäure. (Paten **15**. 431. DRP. 72 996. 3/9. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung gemischt Schwefelsäureester mit je einem Alkylrest der fetten und aromatischen Reihe.* Alky schwefelsäurechloride werden bei Ggw. von Alkalien auf Phenole zur Einw. gebrac So erhält man aus Äthylschwefelsäurechlorid, $\left(SO_2{<}^{OC_2H_5}_{Cl}\right)$ und Guajakol d Schwefelsäureguajacyläthylester, $SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_4OCH_3}$, ein wasserhelles, stark lich brechendes Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 200° unter geringer Zer siedet. Aufserdem wurden dargestellt der Schwefelsäureeugenyläthylester (K. 240 und der Schwefelsäureisoeugenyläthylester (K. 235°). Diese neuen Körper besitze kräftige physiologische Wirkung und sollen in der Medizin Verwendungen finden. (Patentbl. **15**. 198. DRP. 73 165. 28/12. 92.)

Haarmann u. Reimer, Holzminden, *Reindarstellung des Irisaromas (Iron).* Das riechende Prinzip der Iriswurzel ist von Erfindern als ein nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetztes Keton, „Iron" genannt, ermittelt worden. Das alkoh. oder äther. Extrakt der Iriswurzel wird der Dest. im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat, welches neben Iron organische Säuren (wie Myristinsäure, Ölsäure etc.), Methylester dieser Säuren, Alkohole höherer Reihen u. kleine Mengen von Aldehyden enthält, wird in Ä. aufgenommen, die äther. Lsg. behufs Abtrennung der darin vorhandenen freien Säuren mit verd. Alkalilauge ausgeschüttelt und der Rückstand in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. schwacher alkoh. Alkalilauge

ausgesetzt, wodurch die Verseifung der organischen Säureester erfolgt. Das in W. gegossene Prod. wird mit Ä. ausgeschüttelt und der Rückstand dieses im Dampfstrom destilliert. Aus dem zuerst übergehenden Rohiron läßt sich nach Entfernung kleiner Mengen von Aldehyden, sowie von anderen Verunreinigungen durch schwache Oxydationsmittel mit Hilfe des Kondensationsprod. mit Phenylhydrazin oder einem anderen substituierten Ammoniak das reine Iron abscheiden. Es sd. unter 16 mm Druck bei 144° und verbindet sich als Keton mit Phenylhydrazin (dagegen nicht mit Natriumdisulfit). Jodwasserstoffsäure führt das Iron bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{18}$ über, welcher unter 12 mm Druck bei 115—120° sd. (Patentbl. **15**. 104. DRP. 72 840. 25/4. 93.)

Haarmann u. Reimer, Holzminden, *Darstellung eines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Ionon.* Citral und Aceton kondensieren sich bei Anwesenheit von W. unter hinreichend langer Einw. von Erdalkalimetallhydraten (z. B. Barythydrat) oder von Alkalimetallhydraten zu einem Keton, $C_{13}H_{20}O$, Pseudo-Ionon genannt, das den Reaktionsprodd. mittels Ä. entzogen u. durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck und Behandlung im Dampfstrom gereinigt wird. Es sd. unter 12 mm Druck bei 143—145°, hat einen eigenartigen, aber nicht ausgesprochenen Geruch, verbindet sich als Keton mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. anderen substituierten Ammoniaken und geht unter der Einw. verd. Säuren (z. B. durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Glycerin auf den Siedepunkt dieses Gemisches) in ein isomeres Keton, das eigentliche Ionon, über. Das in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, und event. noch mittels seiner Ketonkondensationsprodukte gereinigte Ion sd. unter 12 mm Druck bei 128° und besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den Geruch der Weinblüte erinnert. Jodwasserstoffsäure führt es bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{16}$, über, welcher unter 12 mm Druck bei 106—112° siedet und durch starke Oxydationsmittel in eine bei 214° schm. Säure, $C_{12}H_{12}O_6$, umgewandelt wird. Die Ketonkondensationsprodukte des Ionons mit Phenylhydrazin und anderen Ammoniakderivaten können auch direkt aus denjenigen des Pseudoionons durch Säuren gewonnen werden. (Patentbl. **15**. 154. DRP. 73 089. 15/4. 93.)

G. F. Böhringer u. Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Darstellung eines neuen Derivates des Amidocrotonsäureanilids.* Amidocrotonsäureanilid (1 kg) wird mit Essigsäureanhydrid (etwa $1^1/_2$ kg) am Rückflußkühler gekocht. Durch Zusatz von W. u. Pottasche wird ein Öl abgeschieden, welches, mit Ä. aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels leicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Das neue Derivat bildet farblose Krystalle vom F. 98°, ist ll. in W., A. und Chlf., sowie in heißem Benzol und Toluol; es besitzt antipyretische Eigenschaften. (Patentbl. **15**. 198. DRP. 73 155. 13/3. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von p-Phenetolcarbamid.* Äquimolekulare Mengen von symmetrischem Di-p-phenetolharnstoff u. gewöhnlichem Harnstoff oder carbaminsaurem Ammonium oder käuflichem Ammoniumcarbonat werden entweder für sich oder unter Beifügung eines indifferenten Körpers (z. B. A.) im Autoklaven auf 150—160° erhitzt:

$$CO<^{NH.C_6H_4.OC_2H_5}_{NH.C_6H_4.OC_2H_5} + CO<^{NH_2}_{NH_2} = 2CO<^{NH.C_6H_4.OC_2H_5}_{NH_2}$$

oder:

$$CO<^{NH.C_6H_4.OC_2H_5}_{NH.C_6H_4.OC_2H_5} + CO<^{NH_2}_{ONH_4} = 2CO<^{NH.C_6H_4.OC_2H_5}_{NH_2} + H_2O.$$

Durh Umkrystallisieren der Reaktionsmasse aus W. wird das p-Phenetolcarbamid sofort rein erhalten. (Patentbl. **15**. 154. DRP. 73 083. 30/10. 92.)

Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Aus den in dem Hauptpatente genannten Disulfopiperaziden kann die Abspaltung des Piperazins anstatt mittels Säuren, auch mittels Alkalis bewirkt werden. Diese Spaltung kann beispielsweise geschehen durch Ätzalkalien, Alkalialkylat (Natriumäthylat, -amylat), Alkalimetall und Alkohol (Äthyl-, Amylalkohol). (Patentbl. **15**. 174. DRP. 73 125. 22/4. 93. — Zus.-Pat. zu 70 056. 6/10. 91.; C. **93**. II. 856.)

A. Claus, Freiburg, Baden, *Darstellung der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure*. Die o-Oxychinolin-ana-sulfosäure, erhältlich durch Sulfurieren des o-Oxychinolins vom F. 76° mit englischer Schwefelsäure in der Hitze oder mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte, ist ausgezeichnet durch die grofse Leichtigkeit, mit der sie Halogenatome in die sog. Metastellung des Chinolinkernes für Wasserstoff eintreten läfst. Die Jodierung gelingt z. B. mit Jod in Lsg. von kohlensaurem Alkali, besser mit Jod in kohlensaurem Alkali und späterem Einleiten von Chlor und am besten durch Einw. von Jodkalium, Chlorkalk und Salzsäure. Die m-Jod-oxychinolin-ana-sulfosäure ist in W. nur sehr wenig löslich und erleidet bei anhaltendem Kochen langsame Zers. unter Entwickelung von Jodgeruch. Beim Versetzen ihrer alkal. Lsg. mit Salzsäure kann man sie in langen, durchsichtigen, gelben Nadeln u. Säulen erhalten, die beim raschen Erhitzen scharf bei 285° unter lebhafter Zers. und Ausgabe von Joddämpfen schmelzen. Sie bilden mit Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale, in denen nur der Wasserstoff der Sulfogruppe, und basische, in denen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Metall vertreten ist. Das neue Jodderivat vereinigt in sich in bemerkenswerter Weise die charakteristischen Eigenschaften und Wirkungen eines Jodpräparates mit denen eines Chinolin-, bezw. o-Oxychinolinderivates und soll zum Zwecke der Verwendung in der Medizin dargestellt werden. (Patentbl. **15**. 131. DRP. 72 942. 25/8. 92.)

A. Claus, Freiburg, Baden, *Darstellung von m-Chlor- und m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfosäure*. Wie in dem Patent Nr. 72 942, zur Darst. der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure vorgeschrieben ist, wird auch für die Darst. des Chlor- und Brom-derivates der o-Oxychinolinsulfosäure verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dafs für die Darst. der Chlorverb. die Zugabe des Jodkaliums fortfällt, für die Darst. der Bromverb. dagegen das Jodkalium durch die äquivalente Menge Bromkalium ersetzt wird. (Patentbl. **15**. 198. DRP. 73 145. 24/1. 93.; Zus.-Pat. zu 72 942. 25/8. 92. — C. **94**. I. . . . .)

Lembach und **Schleicher**, Biebrich a. Rh., *Darstellung eines Konservierungs- und Desinfektionsmittels aus Oxychinolin, Schwefelsäure und Phenol*. Man läfst im Ggw. von W. 2 Mol. o-Oxychinolin, 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Phenol in der Wärme auf einander einwirken. Die Reihenfolge, in welcher diese Körper zusammengebracht werden, ist völlig gleichgültig, indem immer derselbe chemisch einheitliche Körper von der Formel $C_{24}H_{28}SN_2O_{12}$ entsteht. Aus W. krystallisiert er in hellsteingelben, sechsseitigen Säulen vom F. 78—83° C. Er hat insbesondere deshalb ein hohes Interesse, weil er die kräftigsten antibakteriellen Wirkungen entfaltet, dabei völlig reizlos und relativ ungiftig ist. Setzt man an die Stelle von o-Oxychinolin p- oder ana-Methyl-o-oxychinolin oder an Stelle von Phenol Kresol, so erhält man die entsprechenden homologen Verbb. (Patentbl. **15**. 155. DRP. 73 117. 6/3. 92.)

H. von der Linde und **Ch. Hess**, Crefeld, *Wasser mittels Zinnoxyd zu reinigen*. Sofern das W. mit leicht oxydierbaren Substanzen verunreinigt ist, läfst es sich von diesen dadurch vollständig befreien, dafs man es durch Filtermaterialien filtriert, die mit Zinnoxyd imprägniert sind. (Patentbl. **15**. 198. DRP. 73 078. 15/6. 93.)

O. Hering, Berlin, *Darstellung eines säurebeständigen Gewebes für Filtrierzwecke*. Ein billiges Gewebe zum Filtrieren saurer Fll. durch Filterpressen, welches die notwendige Durchlässigkeit und Festigkeit gegen mechanische Einflüsse mit der erforderlichen Beständigkeit gegen den zerstörenden Einfluſs von Säuren verbindet, läfst sich dadurch erhalten, dafs man Baumwolltücher in der Weise einem Nitrierungsverfahren unterwirft, dafs man die Tücher zunächst etwa 1 Stunde in kalte Salpetersäure von 40—50° B. und darauf nach Ablauf der anhängenden Salpetersäure 1 Stunde in konz. Schwefelsäure von etwa 66° B. eintaucht, worauf die Säure ausgewaschen wird. Das nitrierte Gewebe ist selbst gegen konz. Salzsäure beständig und mindestens viermal länger als ein nitriertes Gewebe zu verwenden. Bei dem neuen Verf. erfolgt im Gegensatz zum Nitrieren durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zuerst eine Imprägnierung der Gewebefaser mit Salpetersäure und erst darauf beim Einbringen in die Schwefelsäure die eigentliche Nitrierung. (Patentbl. **15**. 197. DRP. 72 969. 15/11. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 3. April 1894.

Chemisches Central-Blatt.

894 Band I. Nr. 17. 25. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jules Garnier, *Anwendung des elektrischen Stromes zur Beobachtung des Ganges ieser chemischer Reaktionen.* Vf. beschreibt als Beispiel den folgenden Fall. Ein nisch von Nickeloxyd und Holzkohle wurde zwischen zwei Stahlcylinder gepreſst. Stärke der Schicht betrug einige Zentimeter. Die beiden Stahlcylinder wurden ine elektrische Leitung eingeschaltet und dann das Ganze erhitzt, wobei der derstand, den der elektrische Strom erfuhr, gemessen wurde. Zunächst war überpt kein Strom vorhanden, weil das Gemisch sich dem Durchgange widersetzte, in Augenblicke, wo die Reduktion zu Metall begann, fing der Strom an schwach, n stärker durchzugehen. Dann wurde der Widerstand wieder stärker in dem e als die Kohlung des Metalls begann und fortschritt. (C. r. **118**. 588 bis [12/3.*].) SACHSSE.

A. Combes, *Stereochemie.* Vf. polemisiert gegen gewisse von BOUVEAULT in r letzten Arbeit (S. 629) angestellte stereochemische Betrachtungen und wirft m Unkenntnis der fundamentalen Prinzipien der Stereochemie vor. (Bull. Soc. . Paris. [3.] **11**. 261—63. [20/3.].) SACHSSE.

J. Kanonnikoff, *Über die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und ungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode spezifischen Drehung optisch-aktiver Stoffe.* Über den Inhalt der Mitteilung ist der russischen Originalarbeit bereits (**91**. I. 4. 6 u. II. 851) berichtet worden. pr. Chem. [2.] **49**. 137—84.) BODLÄNDER.

W. Spring, *Eine Prioritätseinwendung gegen M. Carey Lea.* SPRING weist REY LEA gegenüber (S. 715) darauf hin, daſs er schon vor 15 Jahren eine ganze he chemischer Verbb., resp. *Zersetzungen durch mechanische Kraft* hervorgebracht (Bull. Acad. Belg. [3.] 1883). Auch die besondere Wirkung des gleitenden Druckes n einfachen Drucke gegenüber hat SPRING bereits an verschiedenen Stellen hervorhoben und die in Frage kommenden Erscheinungen auf eine Diffusion der festen bstanz (feste Lsg.) zurückgeführt u. auch nachgewiesen, daſs das chemische Gleichwicht sich hier wie sonst geltend macht. (Z. anorg. Ch. **6**. 176. 30/3. [28/2.] Lüttich.) MEYER.

F. W. Clarke, *Berichte der Kommission über Atomgewichtsbestimmungen, die hrend des Jahres 1893 veröffentlicht worden sind.* Der Vf. bespricht die Arbeiten n RAMSAY und ASTON (**93**. I. 9. 511) über das Atomgewicht des *Bors*, sowie die beit von RIMBACH (**93**. I. 557). Über das Atomgewicht des *Kohlenstoffes* hat DUC (**93**. I. 197) gearbeitet. WINKLER (**93**. II. 643) bestimmte die Atomgewichte n *Kobalt* und *Nickel*, SMITH und MAAS (**93**. II. 1000. 1080) das des *Molybdäns*, LY und LEIDIÉ (**93**. I. 513) das des *Palladiums*, RICHARDS (**93**. II. 13) das des *riums*, LEPIERRE (**93**. I. 716) das des *Thalliums*. SCOTT hat die volumetrische *sammensetzung des Wassers* bestimmt (**93**. II. 11. 190), LORD BAYLEIGH (**93**. I. 58) die *D. der wichtigsten Gase.* Auf die *Okklusion von Gasen* in Metalloxyden

als Fehlerquelle für Atomgewichtsbestimmungen haben RICHARDS u. ROGERS (S. 267) aufmerksam gemacht. GIBBS (S. 180) benutzt zur Atomgewichtsbestimmung der *seltenen Erden* die Oxalate. Einer abfälligen Beurteilung unterzogen werden die kritischen Bemerkungen von HINRICHS (**93**. I. 193. 634. 809. 920; II. 914) über die Atomgewichtsbestimmungen von STAS. Gegen dieselben haben sich SPRING (**93**. I. 595) und VAN DER PLAATS ausgesprochen. Nach dem bis zum Schluſs von 1893 vorliegenden Material hält der Vf. folgende Atomgewichte für die wahrscheinlichsten; O = 16 ist nur vorläufig zur Grundlage der Zahlen gewählt worden:

Al	27	F	19	Nd	140,5	Na	23,05
Sb	120	Gd	156,1	Ni	58,7	Sr	87,6
As	75	Ga	69	N	14,03	S	32,06
Ba	137,43	Ge	72,3	Os	190,8	Ta	182,6
Bi	208,9	Be	9	O	16	Te	125
B	11	Au	197,3	Pd	106,6	Tl	204,18
Br	79,95	H	1,008	P	31	Th	232,6
Cd	112	In	113,7	Pt	195	Dp	170,7
Cs	132,9	J	126,85	K	39,11	Sn	119
Ca	40	Ir	193,1	Pr	143,5	Ti	48
C	12	Fe	56	Rh	103	W	184
Ce	140,2	La	138,2	Rb	85,5	U	239,6
Cl	35,45	Pb	206,95	Ru	101,6	V	51,4
Cr	52,1	Li	7,02	Sa	150	Yb	173
Co	59	Mg	24,3	Sc	44	Y	89,1
Nb	94	Mn	55	Se	79	Zn	65,3
Cu	63,6	Hg	200	Si	28,4	Zr	90,6
Er	166,3	Mo	96	Ag	107,92	Terbium	160

(J. Amer. Chem. Soc. **16**. 179—93. März.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe u. **J. W. Rodger**, *Über die Beziehungen zwischen der Zähigkeit (inneren Reibung) von Flüssigkeiten und deren chemischer Natur.* Um die Zähigkeiten verschiedener Fll. mit einander vergleichen zu können, genügt es nicht, von allen Fll. Bestimmungen bei der gleichen Temperatur auszuführen, sondern es ist nötig, für jede Substanz den Einfluſs der Temperatur auf die Zähigkeit festzustellen. Die Zähigkeiten wurden zwischen 0° und K. der Fll. durch Bestimmung der Ausflufszeit aus engen Röhren festgestellt. Um den Einfluſs der Temperatur auf die Zähigkeit einer Fl. auszudrücken, ist die Formel von SLOTTE $\eta = \frac{c}{(1 + bt)^n}$ am meisten geeignet, worin η der Zähigkeitskoeffizient in Dynes auf den Quadratzentimeter, c, b u. n Konstanten sind, die für verschiedene Stoffe verschieden sind. Für Fll., deren Moleküle nach den Beobachtungen von EÖTVÖS und von RAMSAY und SHIELDS (**93**. II. 708. 1043) wahrscheinlich einfach sind, ergaben sich aus den an mehr als 70 Stoffen angestellten Bestimmungen folgende Schlüsse; In homologen Reihen steigt der Zähigkeitskoeffizient bei gleicher Temperatur mit dem Molekulargewicht; für Isoverbb. ist er kleiner, als für Normalverbb.; für Allylverbb. liegt er zwischen dem Wert der entsprechenden Normal- und Isopropylverbb. Substitution von H durch Halogene erhöht den Koeffizienten, u. um so mehr, je gröſser das Atomgewicht des Halogens ist; ein zweites und drittes Chloratom in demselben Molekül bewirken eine andere Zunahme des Koeffizienten, als das erste. Der Einfluſs der Substitution ist bei manchen Verbb. sehr bedeutend, und bei den Dibromiden und bei Halogenderivaten des Bzls. hat die Verb. von höherem Molekulargewicht

kleinere Zähigkeit, als die nicht substituierte Verb. Ausnahmen von diesen Gesetzen bilden die Verbb. mit wahrscheinlich komplexen Molekülen, so folgen Ameisen- und Essigsäure nicht der ersten Regel; von den Alkoholen haben bei gewissen Temperaturen die Isoverbb. gröfsere Zähigkeitskoeffizienten, als die Normalverbb., und bei keiner Temperatur gilt die Zwischenstellung der Allylderivate zwischen Normal- und Isopropylverbb. Fll. mit komplexen Molekülen haben meist grofse Werte von $\frac{d\eta}{dt}$.

In den regelmäfsig wie in den unregelmäfsig verlaufenden Reihen zeigen die Anfangsglieder der homologen Reihen ein von den anderen Gliedern derselben Reihe abweichendes Verhalten. Die Werte der Konstanten n und b der Gleichung von SLOTTE sind zu unsicher, als dafs sie Beziehungen zu dem chemischen Charakter der untersuchten Verbb. zeigen könnten; dagegen führt die Formel $\eta = \frac{c}{1 + \beta t + \gamma t_2}$, die sich den Beobachtungen mit Ausnahme der an Fll. von grofsen Temperaturkoeffizienten, wie W. und A., gemachten sehr nahe anschliefst, zu Werten von β und γ, die zur chemischen Natur der Substanzen in enger Beziehung stehen.

Für den Vergleich verschiedener Stoffe und die Ermittelung von Beziehungen zwischen Zus. und Struktur zur Zähigkeit waren verschiedene Temperaturen in Betracht zu ziehen: die K. der Fll., die vergleichbaren Temperaturen im Sinne von VAN DER WAALS und die Temperaturen, bei welchen die Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur bei allen Fll. gleich grofs ist. Es liefsen sich bei diesen Temperaturen vergleichen die Werte von η, die Werte von $\eta \times$ Molekularoberfläche, die *Molekularzähigkeit* und die Werte von $\eta \times$ Molekularvolum, die *Molekularzähigkeitsarbeit*. Die Zähigkeit η drückt die Kraft in Dynen aus, die auf die Einheit der Oberfläche ausgeübt werden mufs, damit der Unterschied ihrer Geschwindigkeit gegen eine in der Einheit der Entfernung befindliche parallele Oberfläche der Einheit gleich ist. Die Molekularzähigkeit ist die auf ein Flüssigkeitsmolekül auszuübende Kraft, die nötig ist, um dessen relative Geschwindigkeit gleich eins zu machen. Die Molekularzähigkeitsarbeit ist die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül eine Strecke zu bewegen, die gleich dem durchschnittlichen Abstande der Moleküle ist.

Der Vergleich der Zähigkeitskoeffizienten beim K. der Fll. ergab folgende Gesetze. In einigen homologen Reihen bleibt der Zähigkeitskoeffizient beim Aufsteigen in der Reihe gleich, in den meisten Reihen wird er kleiner, in einer Reihe gröfser; die Alkohole haben ein unregelmäfsiges Verhalten. Von entsprechenden Verbb. haben die mit dem höchsten Molekulargewicht meist den gröfsten Zähigkeitskoeffizienten. Normalpropylverbb. haben meist wenig höhere Werte, als Allylverbb., bei den Alkoholen ist der Wert sehr viel gröfser. In einigen Fällen wird der Einfluſs des Molekulargewichtes durch den der Konstitution überkompensiert. Die niedrigsten Glieder der homologen Reihen haben meist ein unregelmäfsiges Verhalten. Eine Isoverb. hat meist einen gröfseren Zähigkeitskoeffizienten, als eine Normalverb., u. die Differenzen sind bei den Alkoholen am gröfsten. Bei metameren Verbb. übt die Symmetrie des Mol. einen grofsen Einfluſs aus; die o-Stellung der aromatischen Verbb. scheint einen gröfseren Einfluſs auszuüben, als m- und p-Stellung. Aceton und Ä. haben kaum halb so grofse Werte, als die isomeren Alkohole. Am auffälligsten ist das abweichende Verhalten der Alkohole und in geringerem Grade der Säuren im Vergleich mit anderen Fll.

Der Vergleich der Molekularzähigkeit beim K. der Fll. führte zu folgenden Ergebnissen. Mit Ausnahme der Alkohole, der Dibromide und der niedrigsten Glieder homologer Reihen entspricht einer Zunahme um eine CH_2-Gruppe eine Zunahme der Molekularzähigkeit. Die Differenz in der Molekularzähigkeit zweier Glieder einer homologen Reihe ist mit den erwähnten Ausnahmen gleich der Differenz

bei zwei entsprechenden Gliedern einer anderen Reihe. Die übrigen Beziehungen sind dieselben wie für die Zähigkeitskoeffizienten. Es wurden die Wirkungen der einzelnen Atome und Gruppierungen auf die Molekularzähigkeit beim K. berechnet, u. die Werte werden unter I. in der unten stehenden Tabelle mitgeteilt. Es ergiebt sich aus derselben, daſs nicht nur die Art der Atome einer Verb. deren Zähigkeit beeinfluſst, sondern auch deren Bindungsweise. Nicht alle Atome eines Mol. werden durch Unterschiede in der Bindung zweier Atome betroffen, sondern wahrscheinlich nur die zunächst beteiligten, was daraus hervorgeht, daſs der Einfluſs der CH_2-Gruppe von Jod, von Brom etc. bei Normalverbb. ebenso groſs ist, wie bei Isoverbb. Der absolute Wert jedes Atoms, das zu jeder Verb. hinzutritt, ist positiv, aber dieser positive Wert kann aufgehoben oder in einen negativen verwandelt werden durch den Einfluſs des Atoms auf die Konstitution, den man bisher nicht als auf einer bestimmten Stelle des Moleküls lokalisiert anzunehmen berechtigt ist. Von den untersuchten Verbb. lassen sich für 45 aus den Zahlen der Spalte I. Werte der Zähigkeit berechnen, die von den gefundenen um weniger als 5% abweichen. Gröſsere Abweichungen ergaben sich bei den ungesättigten KW-stoffen, polyhalogenen Verbb., Ameisen- und Essigsäure, Bzl., W. und den Alkoholen. In ähnlicher Weise wurden die Fundamentalkonstanten für die molekulare Zähigkeitsarbeit beim K. der Fll. bestimmt, die in Spalte II. der Tabelle mitgeteilt sind. Auch hier lassen sich dieselben zwei Gruppen von Verbb. unterscheiden; für die Paraffine, ihre Monohalogenderivate, die Sulfide, Ketone, Oxyde und die meisten Säuren u. aromatischen KW-stoffe läſst sich ein Zusammenhang der Molekularzähigkeit und Molekularzähigkeitsarbeit mit der chemischen Natur feststellen.

	I. Molekularzähigkeit beim K. in Dynen $\times 10^4$	II. Molekularzähigkeitsarbeit beim K. in Ergs $\times 10^8$	III. Molekularzähigkeit beim Wert 0,000 0 323 für $\frac{d\eta}{dt}$ in Dynen $\times 10^4$	IV. Molekularzähigkeitsarbeit beim Wert 0,000 0 323 für $\frac{d\eta}{dt}$ in Ergs $\times 10^8$
Wasserstoff	80	—105	44,5	—34
Kohlenstoff	—98	50	31	148
Hydroxylsauerstoff H—O—H	196	102	166	100
Äthersauerstoff C—O—C	35	27	58	43
Carbonylsauerstoff C=O	248	41	198	—19
Schwefel C—S—C	155	99	246	144
Chlor in Monochloriden	284	109	256	89
Chlor in Dichloriden			244	82
Brom in Monobromiden	420	176	372	151
Brom in Dibromiden	479	212	361	148
Jod	520	233	499	218
Isogruppierung	15	5	—21	—8
Doppelbindung	113	31	48	—95
Ringbildung	610	60	244	—369

Bei vergleichbaren Temperaturen im Sinne von VAN DER WAALS geben die Zähigkeitsgröſsen keine besseren Vergleichswerte, als beim K. der Fll. Die Wahl der Temperaturen für die Vergleichung, bei welchen die Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur für alle Verbb. gleich ist, rechtfertigt sich durch theoretische Gründe und durch den Umstand, daſs bei den Substanzen, deren Zähigkeitsgröſsen beim K. ein regelmäſsiges Verhalten zeigten, auch $\frac{d\eta}{dt}$ bei diesen

Temperaturen gleich waren, während die abweichendes Verhalten zeigenden Stoffe, wie z. B. die Alkohole, beim K. andere Werte von $\frac{d\eta}{dt}$ zeigen. Es ließen sich nicht alle Fll. bei Temperaturen vergleichen, die gleichen Werten von $\frac{d\eta}{dt}$ entsprechen, weil diese Temperaturen teilweise außerhalb der Grenzen lagen, in denen die untersuchten Stoffe flüssig sind; es wurden deshalb solche Werte von $\frac{d\eta}{dt}$ gewählt, bei welchen möglichst viel Stoffe verglichen werden konnten, und bei einem anderen Werte von $\frac{d\eta}{dt}$ wurden die übrigen Stoffe mit möglichst vielen der Stoffe der ersten Gruppe verglichen. Die Verhältnisse der Zähigkeitswerte der bei zwei Werten von $\frac{d\eta}{dt}$ untersuchten Stoffe waren einander gleich, und deshalb war es möglich, alle Stoffe zu vergleichen. Für die Zähigkeitskoeffizienten bei Temperaturen gleicher Kurvenkrümmung ergab sich, daß die letzteren weit geeigneter zur Auffindung von Beziehungen zwischen chemischer Natur und Zähigkeitskoeffizienten sind, als die K. der Fll. In allen homologen Reihen mit Ausnahme der der Alkohole, Säuren und Dichloride ist der Einfluß von CH_2 auf den Wert des Zähigkeitskoeffizienten positiv und vermindert sich beim Aufsteigen in der Reihe. Von entsprechenden Verbb. hat die mit dem höchsten Molekulargewicht den größten Zähigkeitskoeffizienten. Normalpropylverbb. haben wenig größere Koeffizienten, als die entsprechenden Allylverbb. Eine Isoverb. hat immer einen größeren Koeffizienten, als eine Normalverb., überhaupt hat die Konstitution einen sehr großen Einfluß. Das Verhalten der Alkohole und einiger Säuren ist ein abnormes.

Für die Molekularzähigkeit bei gleicher Kurvenkrümmung ergaben sich folgende Schlüsse: Von der überwiegenden Mehrzahl der Verbb. läßt sich die Molekularzähigkeit aus den in Spalte III. obiger Tabelle mitgeteilten Fundamentalkonstanten berechnen; aus ihnen ergiebt sich der große Einfluß der Konstitution auf die Molekularzähigkeit. Von den ein abweichendes Verhalten zeigenden Stoffen beruht dieses bei den Chlormethanen, Tetrachloräthylen, Äthylidenchlorid und CS_2 auf konstitutiven Einflüssen, die noch nicht berücksichtigt werden konnten. Die Alkohole u. das Wasser zeigen keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die Art, wie die Abweichungen bei den Alkoholen variieren, zeigt, daß der störende Einfluß in enger Beziehung zur chemischen Natur steht. Zu ähnlichen Resultaten führt die Bestimmung der Molekularzähigkeitsarbeit bei gleicher Kurvenkrümmung; die Fundamentalkonstanten sind in Spalte IV. der Tabelle mitgeteilt. Die Substanzen, die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten zeigen, zerfallen in zwei Klassen, in solche, deren Abweichungen auf die chemische Konstitution, und in solche, bei denen sie auf die Bildung von Molekülkomplexen zurückzuführen ist. Die Entscheidung, zu welcher Klasse eine Verbindung von abweichendem Verhalten gehört, wird danach getroffen, ob auch andere physikalische Eigenschaften, die von der Existenz von Molekülkomplexen nicht beeinflußt werden, ähnliche Störungen aufweisen oder nicht. Was die Beziehungen der Temperaturen gleicher Kurvenkrümmung zu der Natur der Stoffe angeht, so ergiebt sich, daß diese Temperaturen regelmäßig mit der chemischen Natur variieren, ausgenommen beim Bal. und Propylendibromid, deren Zähigkeitskurven von denen ihrer Homologen abweichen. (Bakerian Lecture of the Royal Society; Chem. News 69. 123—25. 135—36.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. Mac Leod, *Entwicklung von Chlor bei der Erhitzung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd.* (J. Chem. Soc. London **65**. 202—6. — C. **94**. I. 576.) ARENDT.

Villard, *Zusammensetzung und Bildungswärme des Stickoxydulhydrats.* Vf. hat diese Verb. bereits früher (**88**. 965) beschrieben. Dieselbe wurde dargestellt, indem in einer zugeschmolzenen Glasröhre flüssiges Stickoxydul mit einem bekannten Gewicht W. zusammengebracht wurde. Nach längerem Verweilen im Eise wird die Röhre bei einer Temperatur unter 0° geöffnet. Dabei entweicht das nicht verbundene Gas, während das Hydrat sich nicht wahrnehmbar zersetzt. Man erwärmt alsdann und fängt das entweichende Gas auf, das gemessen wird. Das W. entwickelt mehr als sein 200-faches Gewicht N_2O. Die fünf auf diese Weise ausgeführten Analysen führten zu der Formel $N_2O.6H_2O$. Die thermische Unters. dieser Substanz wurde in dem BUNSEN-Kalorimeter ausgeführt. Dieses Instrument gestattet, mit wenig Substanz zu operieren u. Verss. von langer Dauer anzustellen, aufserdem kommt die calorische Kapazität der Reaktionsröhren nicht in Betracht. Die Bestimmungen ergaben 77,8 ausgedrückt in kleinen Calorien und bezogen auf 1 g W. Die Lösungswärme des Gases betrug 57,5 und die Bildungswärme aus W. und freiem Gas 139. Die letzte Zahl ist nahezu die Summe der beiden vorigen. (C. r. **118**. 646—49. [19/3.*].) SACHSSE.

Louis Ilosvay de Nagy Ilosva, *Bestimmung der stickstoffhaltigen Produkte bei Verbrennungen an der Luft.* Als Nebenprodukte entstehen bei Verbrennungen bekanntlich salpetrige Säure und Salpetersäure und selbst Ammoniak, wenn der verbrennende Körper Wasserstoff ist oder solchen enthält. Vf. hat nun die Frage aufgeworfen und zu beantworten gesucht, ob zwischen dem Gewicht des verbrennenden Körpers nnd den N-haltigen dabei entstehenden Prodd. Beziehungen beständen. Verbrennt man ein gleiches Volum Leuchtgas oder Wasserstoff, so wandelt sich nach den Ergebnissen, die Vf. enthielt, dasselbe Gewicht N in Ammoniak um, und auch das Gewicht des in salpetrige Säure übergehenden N bleibt in beiden Fällen nahezu gleich. Verbrennt man aber Kohlenoxyd, so findet man fast die $2^1/_2$-fache Menge N als in den vorigen Fällen in Form von salpetriger Säure. Verbrennt man 1 kg von den genannten Gasen, so findet man das meiste Ammoniak, die meiste salpetrige u. Salpetersäure unter den Verbrennungsprodd. des Wasserstoffes, dagegen nur $^1/_4$ davon, wenn man Leuchtgas, u. nur $^1/_{20}$, wenn man CO verbrennt. Bei der Verbrennung von Holzkohle oder Koks scheint nur der N mit zu verbrennen, der in diesen Prodd. enthalten ist. An diese und andere Folgerungen, die Vf. aus seinen Verss. zieht, schliefst derselbe noch Schätzungen über die auf diese Weise auf der Erde entstehenden Mengen von N-Verbb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 272—80. 20/3.) SACHSSE.

H. N. Stokes, *Notiz über Monoamidophosphorsäure.* Es wurde versucht, die Monoamidophosphorsäure durch die Einw. von NH_3-Gas auf den Äthyläther von Monochlorphosphorsäure, $PO.Cl(OC_2H_5)_2$, und nachfolgende Verseifung darzustellen. Beim Leiten von NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur über den Äther nahm dieser an Gewicht um 17,2% zu, während der Umsetzung:

$$PO.Cl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PO(NH_2)(OC_2H_5)_2 + NH_4Cl$$

eine Gewichtszunahme von 19,8% und der Rk.:

$$2PO.Cl(OC_2H_5)_2 + 3NH_3 = NH\langle\begin{matrix}PO(OC_2H_5)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2NH_4Cl$$

eine Gewichtszunahme von 14,8% entspricht. Beim Verseifen der halbflüssigen M. mit überschüssigem Ätzkali u. Ansäuern mit Essigsäure entstand primäres Natriumamidophosphat in etwa 20% der theoretischen Menge. Die Rk. erfolgt anscheinend vorzugsweise nach der ersten Gleichung. Leitet man NH_3 bei 100° über Monochlorphosphorsäureäthyläther, so tritt ein Gewichtsverlust von 15,8% ein, und es entweicht Äthylchlorid. Der Rk.:

$$POCl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PO.NH_2(ONH_4)OC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

entspricht ein Gewichtsverlust von 17,7%. (Amer. Chem. J. **16**. 154—55. Februar. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

R. E. Hughes u. **Fredk. Soddy**, *Die Einwirkung von getrocknetem Ammoniak auf getrocknetes Kohlendioxydgas.* Das NH_3-Gas wurde durch lange Berührung mit gebranntem Kalk, CO_2 durch Phosphorpentoxyd, getrocknet. Die Gase wurden zur Diffusion gebracht, ohne daſs sich Ammoniumcarbamat absetzte (vgl. BAKER, **93**. II. 137; HUGHES, **93**. II. 139). (Chem. News **69**. 138—39. 22/3.) BODLÄNDER.

R. Volkmann, *Carborundum* (vergl. **93**. II. 933; **94**. I. 7). Vf. berichtet über Mitteilungen, welche auf der Chicagoer Weltausstellung über dies neue Schleifmittel gemacht wurden. Es ist zu den früheren Publikationen etwa Folgendes nachzutragen. Die Öfen haben die in Fig. 66 abgebildete Gestalt, eine lichte Weite von 18″ bei einer Tiefe von 12″ und einer Länge von 6 Fuſs je 4 Kohlenelektroden von 2″ Durchmesser und 12″ Länge, welche in der Längsrichtung verstellbar sind. Der Kern der Öfen besteht aus einer grobkörnigen Kohle und hat die Form einer Platte von 10″ Breite 1″ Dicke u. 5½ Fuſs Länge. Die Öfen werden mit Öl und Kohle vorgeheizt. In einem Ofen können in 7—8 Stunden 25 Pfund Carborundum erzeugt werden. Dieselben werden nach einmaligem Gebrauche abgebrochen. Aus vier Pfund eines Gemisches von 1,82 Pfund Sand, 1,46 Pfund Koks und 0,72 Pfd. Salz wird etwa 1 Pf. Carborundum erhalten. Die fertige Schmelze wird zunächst pulverisiert, dann successive mit Salzs. und Natronlauge behandelt, zur Rotglut erhitzt und noch mit Flufssäure extrahiert.

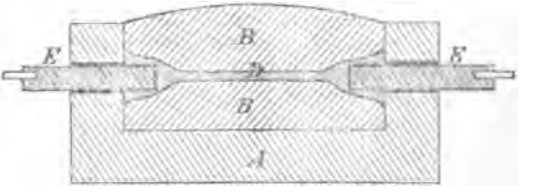


Fig. 75.

Mit Carborundumpulver hergestellte Schleifräder zeigen sich den aus bestem Naxosschmirgel hergestellten bedeutend überlegen betreffs Härte und Schneidekraft. Die Abnutzung ist auch eine geringe, und ein besonderer Vorzug dürfte darin zu erblicken sein, daſs beim Schärfen von Stahlwerkzeugen mit feiner Schneide dieselben sich nicht so heifs laufen, und daher das sonst schwer zu vermeidende Verbrennen des Stahles nicht eintritt. Wenn so für einzelne Zwecke das Carborundum entschieden in Aufnahme kommen dürfte, so steht seiner allgemeinen Anwendung vorläufig der gegen besten Naxosschmirgel ungefähr 4—5-mal so hohe Preis im Wege. (Österr. Z. Berg-Hütt. **42**. 115—18. 16/3.) MUHLERT.

Henri Moissan, *Borkohlenstoff.* Läſst man Bor auf Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens einwirken, so bilden sich zwei Borüre, das eine beständig, das andere angreifbar durch das Gemisch von K-Chlorat und Salpetersäure. Das erste hat die Formel Bo_6C und bildet den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung. Es bildet sich auf verschiedene Weise. 1. Durch direkte Verb. von Bor mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen. 2. Durch Lsg. in Eisen. Das Eisen verbindet

sich leicht mit Bor und Borüren, die Vf. später beschreiben wird. Setzt man d Eisen überschüssiges Bor und Kohlenstoff zu, so entsteht im elektrischen Ofen e Schmelze von stark glänzendem Bruche. Nach Einw. von Königswasser bleibt fast nur aus Borkohlenstoff bestehender Rückstand, der nach Behandlung K-Chlorat keinen Graphit mehr enthält und die Zus. Bo_6C besitzt. 3. Durch L in Kupfer u. Silber. Beide Metalle eignen sich noch besser als das Eisen für die Zweck, namentlich das Kupfer. Man bereitet ein inniges Gemisch von amorph Bor (66 Teile) mit Zuckerkohle (12 Teile) und schm. dieses Gemisch mit der ac fachen Menge Kupfer im elektrischen Ofen. Durch Salpetersäure erhält man der Schmelze gut krystallisiertes Borür mit nur wenig Graphit, der durch wieder holte Behandlung mit konz. Salpetersäure und K-Chlorat und durch mehrstündig Kochen mit Schwefelsäure entfernt wird.

Der Borkohlenstoff bildet schwarze, glänzende Krystalle, D. 2,51, von gro Härte und Beständigkeit. Er wird unter 1000° von Chlor ohne Feuererscheinu angegriffen, Brom und Jod sind ohne Einw. Bei 500° wirkt Sauerstoff nicht, b 1000° erfolgt langsame Verbrennung, schwieriger als bei dem Diamanten. Schwefl Phosphor, Säuren sind ohne Einw. Die bemerkenswerteste Eigenschaft der neu Verb. ist ihre aufserordentliche Härte. Während man mit dem Siliciumkohlenst kaum den Diamanten polieren kann, konnte Vf. mit Borkohlenstoffpulver Facett auf einem Diamanten schleifen. Die Härte des Borkohlenstoffs ist also gröfser, al die des Siliciumkohlenstoffs. (C. r. **118**. 556—60. [12/3.*].) Sachsse.

A. Stavenhagen, *Über ein Kaliumdoppelsalz der arsenigen Säure u. Schwefelsäu* 21,8 g Kaliumsulfat und 3 g Kaliumorthoarsenit — über dessen Reindarstellu später berichtet werden soll — wurden in 85 ccm W. gelöst, bis zur beginnend Krystallisation eingedampft und bei mäfsigem und ganz allmählichem Abkühl krystallisieren gelassen. Es schieden sich kleine, stark glänzende Prismen, die u. M einheitliche Form von hexagonalem Habitus zeigten, aus. Die Zus. derselben e sprach der Formel $K_3AsO_3.10K_2SO_4$. (Z. angew. Ch. 1894. 165—66. Berlin. Anor Lab. d. kgl. techn. Hochsch.) Meyer.

Conrad Bansa, *Über Kalinmdoppelsalze der Unterphosphorsäure.* I. u. II. M teitung. I. Mitteilung. Das Ausgangsmaterial zu den Verss. des Vfs. bildet d *Di-* und *Tetrakaliumsubphosphat*. Ersteres wird nach Salzer's Angabe durch Um setzung von Monobariumsubphosphat mit Kaliumsulfat gewonnen. Das zur Dar des Ba-Salzes dienende Dinatriumsubphosphat bildet sich durch Oxydation von Phorphorstangen bei beschränktem Luftzutritt und Auffangen der Dämpfe in einer Lsg. von Natriumacetat. Die hierfür anfangs benutzte Salzer-Drawe'sche Versuchs anordnung erwies sich zur Darst. bedeutenderer Mengen des Salzes nicht zweckmäfsig, sie wurde deshalb in geeigneter Weise modifiziert, so dafs 20 Phosphorstangen zu gleicher Zeit in demselben Gefäfse der Oxydation unterworfen werden konnten, wo durch dieselbe wesentlich beschleunigt wurde. Für die Umsetzung des Natronsalzes $Na_2H_2P_2O_6 + 6$ aq. mit Chlorbarium ist es vorteilhaft, konzentriertere Lsgg. anzuwenden, als Salzer angiebt. Das Ba-Salz, $BaH_2P_2O_6 + 2$ aq., wurde nach der von dem genannten Autor gegebenen Vorschrift in das schön krystallisierende Kaliumsalz verwandelt. Das Tetrakaliumsubphosphat ist wegen seiner aufserordentlich grofsen Löslichkeit schwer darzustellen. Die Salzer'sche Methode ist für die Darst. gröfserer Mengen des Salzes zu zeitraubend. Die Umsetzung von neutralem Bariumsubphosphat mit der berechneten Menge Kaliumsulfat führte, da in einem gewissen Stadium der Rk. ein Gleichgewichtszustand eintritt, ebenfalls nicht zum Ziele, so dafs der Vf. sich damit begnügen mufste, das Salz in wss. Lsg. anzuwenden.

Drawe und Palm haben aus neutralem Natriumsubphosphat und Metallsalzen Doppelsalze der allgemeinen Form $Me_2^{II}P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + x$ aq. u. $Me^{II}Na_2P_2O_6 + x$ aq.

erhalten. Aus Dinatriumsubphosphat entsteht dagegen, wie Vf. bestätigen konnte, auch bei Anwendung eines Überschusses nur das normale Schwermetallsubphosphat. Anders verhält sich Dikaliumsubphosphat. Die mit einem Überschusse der Metallsalze (von Ni, Co, Cd, Zn, Mn, Cu) erzeugten Ndd. — mkr. Nadeln oder anscheinend amorphe Pulver — sind die normalen Subphosphate der betr. Metalle, $Me_2^{II}P_2O_6 + x$ aq., die mit einem Überschuſs des Phosphats dargestellten zeigen verschiedene Krystallformen und sind Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat mit den für sich nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle entsprechend der Formel $Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + y$ aq., wobei x = 1 oder 3 ist. Analoge Na-Verbb. sind nicht bekannt. Das Tetrakaliumsubphosphat giebt mit überschüssigem Co- und Ni-Sulfat ebenfalls die betr. normalen Subphosphate; mit einem Überschuſs von Subphosphat dagegen Doppelsalze von der Form $Me^{II}K_2P_2O_6 + x$ aq. Alle diese Salze lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und in verd. Schwefelsäure; in Essigsäure sind sie unl.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure wurde die von DRAWE verbesserte SALZER'sche maſsanalytische Methode der Titration mit Kaliumpermanganat benutzt. Zur Kaliumbestimmung wurden die Salze mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert und die Phosphorsäure mit dem Metall zusammen mit Ätzbaryt ausgefällt. Die Schwermetalle, auſser Zn und Mn, wurden elektrolytisch bestimmt.

Saure Doppelsalze. $Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + y$ aq. Dieselben zers. sich sämtlich leicht mit W., wobei das neutrale Metallsubphosphat entsteht, ein Umstand, der ihre Reinigung sehr erschwert. Bei Ggw. einer konz. Lsg. von Dinatriumsubphosphat sind sie dagegen vollkommen beständig, zerfallen jedoch schnell, sowie man die Lsg. mit W. verdünnt, und bilden sich beim Konzentrieren der Fl. wieder zurück. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden zur Darst. konz. Lsgg. angewandt. Die Bildung des Doppelsalzes geht dann in der Weise von statten, daſs zuerst normales Subphosphat anscheinend amorph sich ausscheidet, welches dann unter dem Einflusse des überschüssigen Dikaliumsubphosphats und der frei gewordenen Unterphosphorsäure in das Doppelsalz übergeht und krystallinisch wird. — Das Studium des Verhaltens dieser Doppelsalze bei höheren Temperaturen führte nicht zu klaren Ergebnissen. Wahrscheinlich wird zuerst Pyrophosphat, dann Metaphosphat gebildet, eine Umwandlung, die jedoch jedenfalls von Nebenreaktionen begleitet wird. Werden die Salze bei Luftzutritt erhitzt, so entweicht Wasserstoff bei gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoff.

II. Mitteilung. Saure Doppelsalze. Spezieller Teil. 1. *Saures Nickelkaliumsubphosphat*, $NiH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq., bildet sich, wenn Nickelsulfat auf einen Überschuſs von Dikaliumsubphosphat einwirkt; im umgekehrten Falle erhält man das normale Nickelsubphosphat. Die Temperatur spielt hierbei keine wesentliche Rolle. Das Doppelsalz verliert bei 100° das Krystallwasser und wird gelb; dabei tritt bereits eine Oxydation ein, welche bis 140° andauert. Beim Glühen entsteht ein gelbes Glas. In dem grüngefärbten Filtrat des mit einem Überschuſs von $NiSO_4$ dargestellten Nd. erzeugte Natriumacetatlsg. eine Fällung, welche sich als das von DRAWE beschriebene Nickelnatriumsubphosphat, $Ni_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + 24$ aq., erwies; mit Kaliumacetat entstand dagegen normales Nickelsubphosphat.

2. *Saures Kobaltkaliumsubphosphat*, $CoH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq. Das Verhalten der Kobaltlsg. (Kobaltammoniumsulfat) war in jeder Beziehung dem der Nickelsulfatlsg. analog. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° hat das Salz unter Violettfärbung alles W. verloren. Auch hier findet eine Oxydation statt, welche bei 150° ihr Maximum erreicht. In der Glühhitze entsteht ein violettes Glas.

3. *Saures Kadmiumkaliumsubphosphat*, $CdH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 2^1/_2$ aq. Dasselbe wird von W. sehr leicht zersetzt und kann nur rein gewonnen werden, wenn

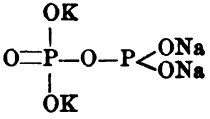
man die Kadmiumsulfatlsg. in kleinen Portionen zu der Lsg. von Dikaliumsubphosphat zugiebt und jedesmal nach der Ausscheidung des weifsen krystallinischen Nd. abfiltriert. Bei 100° verliert das Salz kein W. Der Gewichtsverlust beim Glühen betrug nicht soviel, wie einer vollständigen Entwässerung entsprochen hätte. Die Art der eingetretenen Zers. liefsen die dazwischen liegenden Verlustzahlen nicht erkennen. 4. *Saures Zinkkaliumsubphosphat*, $ZnH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15aq.$, wird ebenfalls durch W. sehr leicht zersetzt; bei der Darst. wurde das analoge Verfahren befolgt, wie beim Cd-Salz. Bei 100° verliert das Doppelsalz alles W., oxydiert sich, schmilzt bei 140° und giebt beim Glühen ein farbloses Glas. 5. *Saures Mangankaliumsubphosphat*, $MnH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 3aq.$ Dasselbe ist gegen W. beständiger, als die anderen Doppelsalze. Aus heifsen Lsgg. von Manganammoniumsulfat u. Dikaliumsubphosphat fällt es als amorpher, rötlicher Nd., welcher allmählich vollkommen weifs und krystallinisch wird. Bei 120° tritt kein Wasserverlust ein, bei 150° gehen 2 Mol. W. fort. Bei 300° blähte sich die Masse auf, ohne zu schm., über dem Brenner erhitzt, schmolz sie und warf Blasen, die sich entzündeten, wobei Phosphorwasserstoffgeruch auftrat. Über dem Gebläse entstand ein amethystfarbenes, klares Glas. 6. *Saures Kupferkaliumsubphosphat*, $CuH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15aq.$, ist durch W. äufserst leicht zersetzlich. Es gelang nur bei Anwendung eines aufserordentlich grofsen Überschusses von Dikaliumsubphosphat, das Doppelsalz rein als helles, bläuliches, krystallinisches Pulver zu erhalten. Die Darst. geschah analog, wie beim Zn- und Cd-Salz. Beim Erhitzen zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei den anderen Doppelsalzen.

Krystallographisch sind die Formen des Ni-, des Co-, des Zn- u. des Cu-Salzes mit einander identisch; die Salze sind isomorph. Sie krystallisieren im rhombischen System. Die in ihrer Zus. von den anderen abweichenden Doppelsalze von Cd und Zn, welche ebenfalls rhombisch krystallisieren, zeigen dagegen Formen, welche sowohl unter sich, wie von jenen der vier anderen Salze verschieden sind.

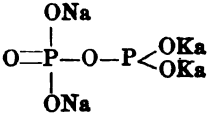
Neutrale Doppelsalze. $Me^{II}K_2P_2O_6 + x\,aq.$ Dieselben entstehen leicht bei den verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen, wenn man die Lsg. des Schwermetalls langsam unter Umschütteln zu der Lsg. des Tetrakaliumsubphosphats, welches im Überschufs angewendet werden mufs, hinzufügt. Temperatur und Konz. sind nur von Einfluſs auf Gröfse und Ausbildung der entstehenden Krystalle. Beim allmählichen Erhitzen verlieren die Doppelsalze W. und oxydieren sich. Wasserstoff- oder Phosphorwasserstoffentwicklung konnte beim schnellen Erhitzen nicht wahrgenommen werden.

Neutrales Nickelkaliumsubphosphat, $NiK_2P_2O_6 + 6aq.$ Grüner, krystallinischer Nd., verliert bei 100° 2 Mol. W. und wird hellgelb. *Neutrales Kobaltkaliumsubphosphat*, $CoK_2P_2O_6 + 5aq.$ Der sich zuerst aus heifser Lsg. ausscheidende flockige blaue Nd. wird bald krystallinisch und rosa. Aus kalter verd. Lsg. fällt der Nd. von vornherein rosa und aufserordentlich fein verteilt.

I.



II.



Kalium-Natriumdoppelsalz, $Na_2K_2P_2O_6 + 9aq.$, entsteht in schönen, farblosen Krystallen, wenn die Lsg. des sauren Natriumsalzes, $Na_2H_2P_2O_6$, mit Pottasche neutralisiert wird. Bezüglich seiner Löslichkeit in W. steht es zwischen dem K- u. dem Na-Salz. Bei 100° gehen 8 Mol. aq. fort. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Dasselbe Kalium-Natriumdoppelsalz wurde umgekehrt aus dem Dikalium-

subphosphat durch Neutralisation mit Sodalsg. erhalten. Ein isomeres Doppelsalz, welches die Strukturformel der Unterphosphorsäure, falls man in ihr ein fünf- und ein dreiwertiges P-Atom annimmt, zulassen würde (I. u. II.), konnte auf diese Weise nicht gewonnen werden. (Z. anorg. Ch. **6**. 128—42. u. 143—60. 30/3. [26/1.] Berlin. Anorg. Lab. der Kgl. Techn. Hochsch.) MEYER.

A. W. Titherley, *Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium. Natriumamid*, $NaNH_2$, wurde durch Erhitzung von Natrium in einer Retorte aus poliertem Eisen in einer Atmosphäre von NH_3 auf 300—400° erhalten. Dasselbe ist eine weiſse Masse von deutlich krystallinischer Struktur; die braune Farbe der früher hergestellten Präparate rührt von organischen Verunreinigungen des Natriums her. Die Zus. wurde durch die Synthese ermittelt. Bei Erhitzung auf 500—600° zers. sich Natriumamid unter Bildung von Natrium, Stickstoff und Wasserstoff, ohne daſs Natriumnitrid, Na_3N, entsteht; letztere Verb. konnte ebenso wenig, wie Dinatriumamid, Na_2NH, auf irgend einem Wege hergestellt werden. Natrium löst sich in geschmolzenem Natriumamid unter Bildung einer blauen Fl., deren Zus. nicht festgestellt werden konnte. Behandelt man Natriumoxyd in der Hitze mit NH_3, so entsteht ein Gemisch von Natriumhydroxyd und Natriumamid. *Kaliumamid*, KNH_2, wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Natriumverb., ist weniger spröde und weicher als diese und schm. bei höherer Temperatur. Die Verb. ist krystallinisch, sublimiert bei Erhitzung auf 400° und giebt kein Kaliumnitrid, sondern zerfällt bei stärkerem Erhitzen in die Elemente. Das *Lithiumamid* ist eine weiſse krystallin. Masse und wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die erwähnten Verbb. Natrium- und Kaliumamid zersetzen beim Erhitzen mit Kieselsäure dieselbe unter Bildung von Siliciumnitrid und Alkalisilikat, und ähnlich reagiert Borsäureanhydrid. Nitrosylchlorid greift Natriumamid unter Bildung von Chlornatrium, Stickstoff und Wasser an. Beim Erhitzen von Natriumamid mit Alkylhaloiden entsteht Ammoniak, nicht Alkylamine. (London Chem. Soc. [1/3.*]; Chem. News **69**. 143—44. 22/3.) BODL.

A. Joly, *Thalliumhypophosphate. Dithalliumhypophosphat.* Man erhält dieses Salz durch genaue Neutralisation von Unterphosphorsäure mit Thalliumcarbonat in Gegenwart von Methylorange oder durch Wechselzersetzung zwischen einer Lsg. von Thalliumsulfat in sd. W. mit Monobariumhypophosphat. Man erhält farblose, durchsichtige Krystalle von der Zus. $P_2O_6H_2Tl_2$. Etwas unter 200° schm. das Salz plötzlich ohne Gasentwicklung, die Lsg. der Schmelze reduziert dann Silbernitrat und enthält ein Phosphit. Erhöht man die Temperatur über 200°, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff. *Tetrathalliumhypophosphat*, $P_2O_6Tl_4$. Das Salz ist kaum in k. W. l. Mischt man zwei sd. Lsgg. von Thalliumsulfat und Dinatriumhypophosphat in berechneten Mengen, so scheidet sich das Salz beim Abkühlen in feinen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab. Auf 250° erhitzt, schm. das Salz unter Wärmeentwicklung ohne Gewichtsverlust. Die geschmolzene Masse ist schwarz und enthält Kügelchen von geschm. metallischem Thallium, eingebettet in ein Metaphosphat:

$$P_2O_6Tl_4 = 2PO_2Tl + 2Tl.$$

Das Tetrathalliumhypophosphat wird im direkten Sonnenlichte blau, als ob es hierbei dieselbe Zersetzung wie durch Wärme erführe. (C. r. **118**. 649—50. [19/3.*].) SACHSSE.

Th. W. Richards, *Neubestimmung des Atomgewichtes von Barium.* (Zweite Abhandlung.) (Z. anorg. Ch. **6**. 89—128. — C. **94**. I. 719.) SACHSSE.

Conrad Volick, *Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure.* Nach den Angaben von CLEVE erhält man neutrales tertiäres Thoriumphosphat durch Versetzen von Thoriumnitrat mit sekundärem Natriumphosphat,

sekundäres Thoriumphosphat dagegen aus Orthophosphorsäure und Thoriumchlorid. Die analytischen Werte zeigen mit den berechneten nicht unbeträchtliche Differenzen, so daſs eine Kontrolle der CLEVE'schen Angaben erwünscht erschien. Wird eine verd. Lsg. von Thoriumchlorid mit einer ziemlich verd. Lsg. von Orthophosphorsäure versetzt, so bildet sich ein weiſser, voluminöser Nd., der mit W. von 60° ausgewaschen wird u. beim Trocknen auf 100° zu einer hornartigen Masse erhärtet. Es ist *sekundäres Thoriumphosphat*, $Th(HPO_4)_2.H_2O$. Auf keine Weise gelang es dagegen, durch Einw. von primärem, sekundärem oder tertiärem Natriumphosphat auf Thoriumchlorid andere Sättigungsstufen darzustellen. Die so erhaltenen Ndd., welche äuſserlich dem sekundären Salze glichen, waren, gleichgültig ob sie in der Kälte oder in der Hitze gefällt wurden, auch nach vollständigem Auswaschen stets natriumhaltig.

Thoriumvanadate. Beim Zusammenschmelzen von Thoriumsulfat mit Ammoniummetavanadat in molekularen Mengen konnte keine Umsetzung erzielt werden. Dagegen erhält man beim Fällen einer verd. Thoriumchloridlsg. mit einer ungefähr 8%igen wss. Lsg. von Ammoniummetavanadat einen starken Nd., dessen Analyse zur Formel $ThO_2.V_2O_5.6H_2O = Th(HVO_4)_2.5H_2O$ führte. Im feuchten Zustande ist derselbe grünlich-gelb und voluminös, im trockenen Zustande etwas dunkler. Beim Trocknen auf 100° giebt das Vanadat kein Wasser ab; in S. ist es verhältnismäſsig leicht mit gelber Farbe l.

Die Trennung der Thorerde von der Vanadinsäure geschah durch Eintragen der sehr verd. salzsauren Lsg. des Präparates in ebenfalls verd. Ammoniaklsg. Die sorgfältig ausgewaschene Fällung von Thorerdehydrat wurde dann noch, um geringe Mengen von Vanadinsäure zu entfernen, in HCl gel. und mit Oxalsäure gefällt. Die Vanadinsäure wurde in den vereinigten Filtraten nach dem Eindampfen mit Salpetersäure entweder als solche gewogen oder nach Reduktion zu Tetroxyd mit Kaliumpermanganat titriert oder auch nach der von FRIEDHEIM angegebenen gewichtsanalytischen Methode (Fällung mit Quecksilberoxydulsalz) bestimmt. — Die beiden erhaltenen sekundären Salze haben analoge Zus.:

$$Th(HPO_4)_2.1H_2O \quad \text{und} \quad Th(HVO_4)_2.5H_2O.$$

(Z. anorg. Ch. **6**. 161—67. 30/3. [1/2.] München. Lab. der kgl. Akad. der Wissensch.) MEYER.

P. Jannasch, *Berichtigung*. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die von BÖTTINGER publizierte Methode zur *Gewinnung reiner Thorerde* (S. 720) schon früher von JANNASCH, LOCKE und LESINSKY angewandt worden ist. (Z. anorg. Ch. **6**. 175. 30/3. [27/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

P. Th. Müller, *Molekulargewicht des Eisenchlorids*. Vf. hat das Molekulargewicht des Eisenchlorids in alkoholischer und in ätherischer Lsg. nach der Siedemethode bestimmt. In beiden Fällen entsprach dasselbe der Formel $FeCl_3$. (C. r. **118**. 644—46. [19/3.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

R. Thomas-Mamert, *β-Dibrompropionsäure*. Man erhält diese Säure, $CHBr_2.CH_2.CO_2H$, durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° auf β-Bromakrylsäure, $CHBr{=}CH{-}CO_2H$. Dieselbe schm. bei 71°. Die Säure von FRIEDEL, $CH_2.CBr_2.CO_2H$, schm. bei 61° und die Säure von TOLLENS, $CH_2Br.CHBr.CO_2H$, schm. bei 51° oder 64°, je nach der beständigen oder unbeständigen Modifikation. Durch Einw. von alkoh. Kali erhält man aus der β-Dibrompropionsäure die β-Bromakrylsäure wieder. Die Säure krystallisiert im orthorhombischen Systeme, wie aus

der von LETEUR angestellten krystallographischen Unters. hervorgeht. (C. r. 118. 652—53. [19/3.*].) SACHSSE.

Paul Juillard, *Konstitution des Türkischrotöls.* Die Ricinolsäure kondensiert sich bekanntlich durch Entwässerungsmittel und bildet Polyricinolsäuren. Die Diricinolsäure entsteht z. B. nach der Gleichung:

$$2(C_{18}H_{34}O_3) = C_{36}H_{66}O_5 + H_2O.$$

Die Konstitution der Diricinolsäure kann entweder durch die Formel:

$$O<\begin{matrix}C_{17}H_{32}CO_2H\\C_{17}H_{32}CO_2H\end{matrix} \text{ oder durch } OH.C_{17}H_{32}CO_2.C_{17}H_{32}CO_2H$$

ausgedrückt werden. SCHEURER-KESTNER hat sich für die erste dieser Formeln, Vf. für die zweite ausgesprochen, die Säure ist thatsächlich einbasisch, und namentlich spricht auch die Bildung der Butyroricinolsäure für den Vf. Dieselbe entsteht, wenn man ein Gemisch von Buttersäure u. Ricinolsäure mit HCl behandelt:

$$C_3H_7CO_2H + OH.C_{17}H_{32}CO_2H = C_3H_7CO_2.C_{17}H_{32}CO_2H + H_2O.$$

Da nun die Diricinolsäure auf ähnliche Weise durch Behandlung von Ricinolsäure mit HCl entsteht, so muſs sie auch die gleiche Konstitution haben. Um die Richtigkeit seiner Formel zu beweisen, hat nun Vf. eine wirkliche zweibasische Diricinolsäure dargestellt, die verschieden von der gewöhnlichen Diricinolsäure ist und demnach die Formel von SCHEURER-KESTNER haben wird. Diese Säure, wie die anderen, die Vf. im Folgenden beschreibt, entstehen bei der Einw. von Schwefelsäure auf Ricinolsäure:

1. *Ricinolschwefelsäure*, $OH.SO_2.OC_{17}H_{32}CO_2H$. Dieselbe ist nur in verd. Lsg. beständig, in konz. Lsg. zerfällt die Säure selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Ricinolsäure. Mit Haloidsalzen erhält man unter Entwicklung von HCl Salze der Ricinolschwefelsäure, die in feinen Nadeln krystallisieren. — 2. *Dioxystearinschwefelsäure*, $\begin{matrix}OH.SO_2.O\\OH\end{matrix}>C_{17}H_{32}CO_2H$, begleitet die vorige Säure immer in schwankenden Verhältnissen und hat dieselben Eigenschaften. — 3. *Zweibasische Diricinolsäure*, $O(C_{17}H_{32}CO_2H)_2$. Dieselbe bildet eine dicke Fl., deren neutrale Methyl- u. Äthyläther durch ihre geringe Löslichkeit in Methyl- u. Äthylalkohol charakterisiert sind. Die Diricinolsäure entsteht unter anderen durch Erhitzen von Ricinolsäure mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 100°, sie ist sehr beständig und wird durch sd. Alkalien nicht verseift. Kocht man sie längere Zeit mit Äthylalkohol, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, so geht sie ohne Zers. in neutrales Äthyldiricinat über. Die einbasische Diricinolsäure wird unter diesen Umständen verseift.

4. *Einbasische Diricinolsäure*, $OH.C_{17}H_{32}CO_2.C_{17}H_{32}CO_2H$, nennt man besser zum Unterschied von der zweibasischen Säure *Ricinoricinolsäure*. Man kann sie auf verschiedene Weise darstellen, am besten nach SCHEURER-KESTNER durch Erhitzen von Ricinolsäure auf 170—180°. Führt man dies im CO_2-Strome aus, so umgeht man, wie Vf. gefunden hat, jede Oxydation. — 5. *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, findet sich in geringer Menge unter der rohen Isoricinolsäure, F. 66—68°. — 6. *Eine feste Säure* von dem Molekulargewichte 307, F. 70—73°. Ihre Formel $C_{36}H_{70}O_7$ entspricht einer molekularen Verbindung der Dioxystearinsäure mit Ricinolsäure. — 7. *Isoricinolsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, ölige Fl., die sich von der Ricinolsäure dadurch unterscheidet, daſs sie in allen Verhältnissen in PAe. l. ist. Die Isoricinolsäure ist eine gesättigte Säure mit einer Ketonfunktion, die sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet. Die Säure ist wahrscheinlich ein Gemisch von Ketonsäuren, die von der Ricinolsäure, entweder direkt durch molekulare Umlagerung oder von der Dioxystearinmonoschwefelsäure abstammen. Giebt man nach KRAFFT der Ricinolsäure die Formel

$CH_3(CH_2)_5.CH.OH.CH{=}CH(CH_2)_8CO_2H$, so ist die Existenz von drei Dioxyste… monoschwefelsäuren möglich, von denen die eine z. B. die Formel $CH_3(CH_2)_4$… $OH.CH(OSO_3H).CH_2(CH_2)_8.CO_2H$ haben würde, daraus würde $CH_3(CH_2)_5.CH.O$… $CH_2.(CH_2)_8.CO_2H$ und durch molekulare Umlagerung die Ketonsäuren $CH_3(C$… $CH_2.CO.CH_2(CH_2)_8.CO_2H$ oder $CH_3(CH_2)_5.CO.CH_2.CH_2(CH_2)_8.CO_2H$ hervorgehen.

Vf. beschreibt ferner das *Natriumdiricinoleïnsulfat* (I.), das durch Einw. … Schwefelsäure auf Ricinusöl in bestimmten Verhältnissen, und darauf durch Z… von NaCl entsteht, wobei sich also HCl entwickelt. Es zersetzt sich leicht in … Wärme durch verd. Säuren, und unter den Prodd. dieser Zers. ist namentlich … Diricinoleïn (II.), das dem Triricinoleïn (Ricinusöl) ähnlich ist, hervorzuheben.

I. $\left.\begin{matrix}ONaSO_2.OC_{17}H_{32}CO_2\\OH.C_{17}H_{32}CO_2\\OH\end{matrix}\right\}C_3H_5$ II. $\left.\begin{matrix}OH.C_{17}H_{32}CO_2\\OH.C_{17}H_{32}CO_2\\OH\end{matrix}\right\}C_3H_5.$

Läfst man Schwefelsäure auf Oleïnsäure wirken, so erhält man die *Oxystear… schwefelsäure*, $OH.SO_2.OC_{17}H_{34}CO_2H$, von der die *Oxystearinsäure* $OH.C_{17}H_{34}CO$… abstammt. Die Oxystearinsäure kann wie die Ricinolsäure Kondensationsprod… geben, von denen Verfasser die einbasische *Stearinoxystearinsäure*, $OH.C_{17}H_{34}C$… $C_{17}H_{34}CO_2H$, und die zweibasische *Dioxystearinsäure*, $O(C_{17}H_{34}CO_2H)_2$, anführt. … Oleïn liefert bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in der Kälte zunächst … beiden folgenden Additionsprodukte:

$\left.\begin{matrix}OH.SO_2.OC_{17}H_{34}CO_2\\2(C_{17}H_{33}CO_2)\end{matrix}\right\}C_3H_5$ und $\left.\begin{matrix}2(OH.SO_2.OC_{17}H_{34}CO_2)\\C_{17}H_{33}CO_2\end{matrix}\right\}C_3H_5.$

Dieselben werden durch Behandlung mit sehr verd. Säuren zersetzt, unter … Prodd. findet man ein Oleïnsäure- und ein Oxystearinsäureglycerid:

$\left.\begin{matrix}OH.C_{17}H_{34}CO_2\\2(C_{17}H_{33}CO_2)\end{matrix}\right\}C_3H_5$ und $\left.\begin{matrix}2(OH.C_{17}H_{34}CO_2)\\C_{17}H_{33}CO_2\end{matrix}\right\}C_3H_5.$

(Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **11**. 280—86. 20/3.) SACHSSE.

P. Th. Müller, *Derivate der Cyanessigester*. (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 463 … 547. — C. **91**. II. 16. 292; **92**. I. 704; II. 67; **93**. I. 941.) ARENDT.

Körner und **A. Menozzi**, *Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylasparag…* Vff. haben früher (**89**. II. 491) ein Dimethylasparagin beschrieben, das als ein … Prodd. der Einw. von Methylamin auf Fumarsäure- und Maleïnsäureäther erhalt… wurde. Vff. haben nun dieses Dimethylasparagin der Einw. von Jodmethyl unt… worfen, um festzustellen, ob es sich analog mit dem gewöhnlichen Asparagin verh… Aus diesem hat GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2117) durch Einw. von Jo… methyl in Ggw. von Kali das Kalisalz einer Säure $C_4H_5NO_3$ erhalten, der er … Formel $COOH.C_2H_3{<}^{NH}_{CO}$ gegeben hat, wogegen Vff. diese Säure später als Fuma… aminsäure angesehen haben. Das Dimethylasparagin verhält sich nun bei der Kk. mit Jo… methyl u. Kali ebenso wie das Asparagin u. bildet *Methylfumaraminsäure*, $C_5H_9NO_3$… Die Säure bildet in h. W. ll. Krystalle, die bei 208° schmelzen und dem triklin… Systeme angehören. Das Na-Salz, $COONa.CH.CH.CONH.CH_3$, ist in W. ll. D… Silbersalz bildet einen weifsen, amorphen, am Lichte unveränderlichen Nd. D… daraus durch Jodmethyl erhaltene Methyläther krystallisiert in glänzenden Nadeln, … die bei 150° vollkommen geschmolzen sind. Durch Kochen mit Kali wird die Methyl… fumaraminsäure in Fumarsäure u. Methylamin gespalten. (Atti R. Accad. dei Lin… Roma [5.] **3**. I. 158—61. [18/2.*].) SACHSSE.

G. Martina, *Zusammensetzung der Gummiarten*. Vf. hat im ganzen 27 Gummi… arten verschiedener Herkunft untersucht und den Aschengehalt, sowie speziell auch …

den Kalkgehalt bestimmt. Weiter wurde die daraus hervorgehende Schleimsäure u. das Furfurol bestimmt, woraus der Gehalt an Galaktose und Pentaglykosen berechnet wurde. Die Resultate sind in einer Tabelle vereinigt. (L'Orosi **17**. 1—11. Januar.) SACHSSE.

Horace Köchlin, *Über die Löslichkeit des indischen Gummis mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd.* 250 g zerkleinerter indischer Gummi, 1000 g Wasser, 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd 2 Stunden auf 80° erhitzt, geben eine Lsg. Um das Gelbwerden der Wolle beim Dämpfen mit dieser Lsg. zu verhindern, setzt man ein wenig Disulfit zur Lsg. Der in W. l. Teil des unl. Gummis scheint eine höhere Oxydationsstufe des unl. Gummis zu sein. Auch Leinsamen giebt ein gutes Verdickungsmittel, wenn man 500 g desselben mit 1000 g W., 250 g Essigsäure und 8—10 ccm Wasserstoffsuperoxyd 1 Stunde kocht und dann absiebt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **64**. 36—37. 27/12. 93.) FROMM.

Körner, *Darstellung des o-Dibromanilins.* Von den durch die Theorie vorgesehenen Dibromanilinen ist nur das o-Dibromanilin [1.2.3].(NH_2 in 1) bis jetzt unbekannt. Dasselbe kann wahrscheinlich durch geeignete Umwandlung des [1.3.4]-Dibromanilins, das Vf. vor längerer Zeit beschrieben hat, gewonnen werden. Da aber die Darstellung von dessen Muttersubstanz, des o-Dibromnitrobenzols, ziemlich umständlich ist, so suchte Vf. nach einem geeigneteren Wege zur Darst. des o-Dibromanilins [1.3.4]. Es gelingt dies durch direkte Bromierung des Acetylderivates des m-Bromanilins. Das Acetylderivat wird quantitativ durch mehrstündiges Erhitzen des m-Bromanilins mit Essigsäureanhydrid erhalten. Es krystallisiert in glänzenden Nadeln, die bei 73—74° schm. Zur Darst. des o-Dibromanilins [1.3.4] setzt man ein Gemisch des Bromacetanilids und von Brom in äquimolekularen Mengen, beide in essigsaurer Lsg., dem Sonnenlichte bis zur Entfärbung aus. Die weiſse krystallinische M., die man erhält, wird schlieſslich im Wasserdampfstrome destilliert. Nach dem Umkrystallisieren des krystallinisch erstarrenden Prod. schm. die Substanz bei 80,4 bis 80,5°. Das Acetylderivat, $C_6H_3Br_2NH.C_2H_2O$, schm. bei 128°, und das Diacetylderivat, das man aus dem vorigen durch Einw. von Acetylchlorid erhält, schm. bei 208°. Durch Einw. von salpetriger Säure auf das o-Dibromanilin erhält man o-Dibrombenzol. Vf. wird auf den Gegenstand zurückkommen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 157—58. [18/2.*].) SACHSSE.

H. Schiff und **A. Ostrogovich**, *Einige Reaktionen des o-Tolidins.* (LIEBIG'S Ann. **278**. 375—79. — C. **94**. I. 733.) ARENDT.

Attilio Purgotti, *Einwirkung von Pikrylchlorid auf Hydraxin.* Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$3NH_2.NH_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3Cl = 2C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH_2 + NH_2.NH_2.2HCl + H_2O.$$

Das *Trinitrophenylhydraxin* bildet glänzende, braune Krystalle, die bei 173° mit starker Gasentwicklung schm. Vf. wird die Eigenschaften und wichtigsten Derivate dieser Verb. weiter untersuchen, sobald er sich mehr Material verschafft hat. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 112—16. 15/3. Padua.) SACHSSE.

Pietro Biginelli, *Benzalbiuretamidocrotonsäureäther und Benzalbiuret. Benzalbiuretamidocrotonsäure.* In einer früheren Arbeit (**93**. II. 71) hat Vf. eine Reihe von Aldehydureïden beschrieben, die durch Einw. von Harnstoff, Aldehyden u. den Äthern der Acetyl- u. Oxalessigsäure erhalten wurden. Vf. hat nunmehr bei derselben Rk. Biuret an die Stelle des Harnstoffs gesetzt. Man erwärmt in alkoh. Lsg. und unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl Biuret mit Benzaldehyd und Acetylessigäther, wobei das Biuret sich allmählich auflöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das Prod. als krystallinische M. ab, die bei 184—185° schm. Dieselbe Substanz kann

man auch durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten. Die Formel der Verb. ist $C_{15}H_{19}N_3O_5$, und ihre Entstehung aus Biuret, Benzaldehyd u. Acetessigäther erfolgt nach:

$$C_2H_7N_3O_2 + C_7H_6O + C_6H_{10}O_3 - 2H_2O = C_{15}H_{19}N_3O_5.$$

Das ganze Verhalten der Verb. beweist ihre Ähnlichkeit mit dem Benzuramidocrotonsäureäther, und Vf. giebt derselben demnach auch die ähnliche Konstitutionsformel I.

Die Bildung des Benzalbiuretamidocrotonsäureäthers veranlafste den Vf., auch die Darstellung von Verbb. zwischen Biuret und Aldehyden zu versuchen. Erwärmt man im Ölbade äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und Biuret, so entwickelt sich gegen 100° Wasserdampf, wahrscheinlich Hydratwasser des Biurets. Die Entwicklung hört dann auf u. beginnt bei 150° wieder, wo eine vollständige Schmelzung eintritt. Vf. steigerte und erhielt die Temperatur noch einige Zeit auf 170°. Aus der Schmelze konnte dann die Verb. $C_9H_9N_3O_2$ isoliert werden, die nach der Gleichung:

$$C_2H_5N_3O_2 + C_7H_6O - 2H_2O = C_9H_9N_3O_2$$

entstanden ist. Die Verb. kann als *Benzalbiuret* (II.) betrachtet werden.

I. $NH<^{CO.NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5}_{CO.NH\text{———}CH.C_6H_5}$ II. $NH<^{CO.NH}_{CO.NH}>CH.C_6H_5$

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 195—98. [18/2.*].) SACHSSE.

S. Cannizzaro, *Bemerkungen zu der Arbeit Klein's* (S. 327) *über das Santonin*. In der zitierten neuesten Arbeit bleibt KLEIN bei der Ansicht stehen, dafs die vom Vf. und von CARNELUTTI durch Einw. von Jodwasserstoff auf Santonin dargestellte santonige Säure die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ habe und nicht die vom Vf. und den anderen italienischen Forschern angenommene Formel $C_{15}H_{20}O_3$. Verfasser nimmt an, dafs KLEIN wahrscheinlich die verschiedenen Originalarbeiten, in denen die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ bewiesen ist, nicht gelesen habe, und bringt daher Auszüge aus diesen Arbeiten. Die Ansicht von KLEIN steht mit diesen Thatsachen im vollen Widerspruche. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 150—56. [18/2.*].) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leo Liebermann und **Béla v. Bittó**, *Ein Beitrag zur Chemie der Hefezellen*. Vff. stellen die *Hefecellulose* rein dar, indem sie stärkefreie Hefe mit verd. HCl (1 : 1) und sehr wenig chlorsaurem Kali auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang digerieren, das Chlor vertreiben, mit W. verdünnen, absitzen lassen, dekantieren und den Rückstand $^1/_2$ Stunde lang mit $1^1/_4$% Essigsäure dann mit $1^1/_4$% KOH kochen. Die so dargestellte Cellulose enthält noch 1,8% Asche und giebt die Rkk. mit jodhaltiger Chlorzinklsg. — Die *Nucleïnsäure aus Hefe* von ALTMANN giebt, nach sorgfältigem Auskochen mit W., mit verd. H_2SO_4 keine reduzierende Verb. mehr. Vor dem Auskochen mit W. ist starke Zuckerreaktion zu beobachten. Die Kohlehydratgruppe gehört daher nach Vff. nicht zum Molekül der aus Hefe dargestellten Nucleïnsäure, sondern ist ein Gemengteil, welcher aus der Hefecellulose oder aus der gummiartigen Substanz der Hefe stammt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 857—59. 8/3. [3/3.] Budapest.) FROMM.

P. Hautefeuille und **A. Perrey**, *Untersuchungen der Hefe*. Vff. beschreiben mehrere Hefearten, die sie in verschiedenen Weinen von Nuits und Beaune gefunden

haben, nach ihrer Verbreitung, ihrer Gärthätigkeit u. vorzüglich nach ihrem äufseren Habitus. (C. r. **118**. 589—91. [12/3.*].) SACHSSE.

A. Robertson und **L. van Itallie**, *Alkoholische oder saure Gärung.* Bietet nichts des Referierens Wertes. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 78—84. März.) MUHLERT.

F. Obermayer und **R. Kerry**, *Studien zur Kenntnis der Eiweifsfäulnis.* Hefe wurde mit W. verrieben und zum Teil mit einigen Tropfen faulenden Blutes, zum Teil mit frischen Fäces geimpft, 10—14 Tage bei Bruttemperatur gehalten. In der resultierenden sauren Fl. wird durch Bariumoxydhydrat und Zinksulfat ein Nd. erzeugt, welcher die Hefezellen niederreifst, so dafs ein klares Filtrat hergestellt werden kann. Nach der Methode von BAUMANN und UDRAŃSKY wurden aus $2^1/_2$ kg Hefe 60 g Dibenzoyldiamine, identifiziert als die Dibenzoate des *Putrescins* und *Cadaverins* gewonnen, aus dem Filtrat von diesen Dibenzoaten lassen sich mit Ä. 10 g eines *neuen Benzoates*, $C_{28}H_{32}N_2O_5$, F. 117—118°, l. in h. W., in A., Ä., Bzl., unl. in PAe. und CS_2, ausschütteln. Aus der mit Ä. erschöpften Fl. wird durch H_2SO_4 die Benzoësäure ausgeschieden, mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ neutralisiert und eingedampft. Der Salzrückstand mit H_2SO_4 zerlegt und mit Ä. ausgeschüttelt, giebt an diesen aufser den bei der Fäulnis entstandenen Fettsäuren eine *stickstoffhaltige Substanz*, $C_{27}H_{30}N_4O_6$, F. 122,5°, deren wl. Natriumsalz bei 126—127° schm. und in einer Ausbeute von 10 g erhalten wird. — Es werden 12,6% des gesamten Mykoproteïnstickstoffs bei obigen Verss. zur Bildung der Diamine verwendet. Bei der Fäulnis von Hühnereiweifs, Pepton, Gelatine werden die oben genannten Verbb. zwar auch, aber in geringeren Mengen gebildet. Bei der durch Bacterium coli erzeugten Fäulnis der Hefe liefsen sich Diamine gar nicht, bei einer durch Bacillus proteus hervorgerufenen Fäulnis nur in verschwindender Menge nachweisen. Die anderen Verbb. waren in beiden Fällen nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Weder durch Zerkochen von Hefe mit Säuren, noch durch Schmelzen von Eiweifs mit KOH wurden Diamine gebildet. Eiweifsfreie Nährböden, welche mit Fäces infiziert werden, bilden keine Diamine. Die beiden oben beschriebenen Verbb. $C_{28}H_{32}N_2O_5$ und $C_{27}H_{30}N_4O_6$ enthalten je drei Benzolylgruppen und lassen sich vielleicht auf Heptylsäure, bezw. Capronsäure zurückführen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 806—10. 10/3. [20/2.] Wien. Lab. f. angew. med. Chem.) FROMM.

E. Cavazzani, *Über die diastatische Wirkung des Blutplasmas.* In Blutplasma und Lymphe giebt es nach BIAL und RÖHMANN ein diastatisches Ferment, welches Vf. *Hämodiastasis* nennt. Dasselbe vermag bedeutende Mengen von Glykogen und Stärke zu verwandeln, ist ein wahres Ferment u. scheint für die Verdauung bestimmt zu sein. Die günstigste Temperatur für das Ferment liegt zwischen 30° und 38°, über 40° ist die Wirkung gering, bei 75° fast verschwunden. Die Zunahme der Aciditāt und der Alkaleszenz sind dem Ferment schädlich. (Arch. per le Scienze Mediche **17**. 6; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 834. 10/3.) FROMM.

Percy Frankland, *Die Bakteriologie in einigen ihrer Beziehungen zur chemischen Wissenschaft.* Zur Differenzierung der Bakterien genügen heute nicht mehr ihre morphologischen Eigenschaften, man mufs chemische u. physikalische Unterscheidungsmerkmale mit hinzuziehen. Bei weitem die auffallendsten chemischen Veränderungen die durch Mikroorganismen hervorgebracht werden, sind diejenigen, welche man gewöhnlich unter dem Namen von Gärungen zusammenstellt; hier sind wieder die durch Bakterien verursachten Zerss. für den Chemiker von Interesse, sie beschränken sich praktisch auf die Kohlehydrate, die polyhydratischen Alkohole u. die Hydroxysäuren und beruhen auf Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Man weifs, dafs die nämliche Substanz verschiedene Produkte zu erzeugen vermag, je nachdem man verschiedene Mikroorganismen zu ihrer Zers. verwendet. Derselbe Mikroorganismus

vermag, wie die Arbeiten des Vfs. und diejenigen GRIMBERT's zeigen, aus den verschiedenen Stoffen die gleichen Produkte hervorzubringen. Diese Thatsache ist nur dadurch zu erklären, daſs die verschiedenen chemischen Substanzen zunächst in ein u. dieselbe Zwischensubstanz verwandelt werden, welche dann eine weitere Umbildung erfährt. Eine solche Zwischensubstanz ist z. B. die Milchsäure. Es ist bemerkenswert, daſs durch die Hefe nur solche Zucker vergoren werden, welche drei oder ein Multiplum von 3 Atomen C im Molekül enthalten. Überdies scheinen die C-Verbb., welche einen solchen dreiatomigen C-Kern enthalten, selbst für Bakterienfermente leicht angreifbar zu sein. Bei den Erscheinungen scheint die Ameisensäure eine sehr wichtige Rolle zu spielen, denn sie wird sehr häufig unter den Zersetzungsprodukten gefunden. Die Bildung der letzteren findet vornehmlich bei Luftabschluſs statt, wobei Verfasser konstatieren konnte, daſs unter den entwickelten Gasen CO_2 und H_2 annähernd in demselben Verhältnisse auftreten, in welchem sie in der Ameisensäure vorhanden sind. Die Erzeugung der Milchsäuren von verschiedenen optischen Eigenschaften durch Mikroorganismen aus den verschiedenen Kohlehydraten, bezw. Mannit läſst sich aus der Konstitution der Zuckermoleküle leicht erklären. Legt man hierbei Wert auf die symmetrischen, bezw. asymmetrischen C-Atome, so kann man das Gesetz aufstellen, daſs, während beide aktive Milchsäuren theoretisch durch die einfachste Zers. der Dextrose erhalten werden können, nur eines und dasselbe von den beiden aktiven Isomeren auf ähnliche Weise entweder aus der Lävulose oder aus Mannitol sollte entstehen können.

Bei den durch Mikroorganismen bewirkten Zerss. beobachtet man nicht selten die Erscheinung der *„elektiven oder Vorzugsgärung"*. So z. B. zeigte PASTEUR, daſs sowohl Bakterien wie Schimmelpilze vorzugsweise die rechtsdrehende Weinsäure angreifen; ebenso verhält sich der vom Vf. beschriebene Bac. aethaceticus der linksdrehenden Glycerinsäure gegenüber (**92**. II. 532; **93**. I. 46), die in die rechtsdrehende Säure umgewandelt wird. Hier liege ein Versuchsfeld, welches über die Stereochemie der C-Atome Licht zu verbreiten verspreche!

Beim Wachstume gewisser Bakterien unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes hat man die Bildung von H_2O_2 beobachtet. Es fragt sich, ob die bakterientötende Wirkung des Lichtes von dieser Verb. abhängig ist. Vf. neigt der Ansicht zu, daſs das H_2O_2 die Zerstörung beschleunigt. Die Bildung der Verb. geht wahrscheinlich in den Zellen selbst vor sich. Die Wirkung des Lichtes auf Milzbrandsporen ist bedeutend gröſser in NaCl-haltigem, als im dest. W., wogegen der Zusatz von Glaubersalz in demselben Verhältnis wenig oder keinen Einfluſs ausübt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Lichtwirkung ist auch von der Temperatur abhängig, denn bei 18—20° gebildete Milzbrandsporen waren viel widerstandafähiger, als solche, die bei 35—38° C. entstanden waren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 101—12. Dundee. Vers. Brit. Assoc.) PROSKAUER.

E. v. Esmarch, *Über Sonnendesinfektion*. Die direkte Insolation wirkt auf die Bakterien vernichtend; es finden sich aber unter den zahlreichen darauf bezüglichen Unterss. keine Angaben, ob die Sonne auch zur Desinfektion von Stoffen, wie Kleidern, Möbeln, Betten etc. zu gebrauchen ist. Vf. weist durch Verss. nach, daſs den Sonnenstrahlen in der That eine nicht unbedeutende Wirk. zukommt, soweit sie oberflächliche Schichten treffen, daſs diese Wirkung aber sehr schnell abnimmt, sobald die Bakterien durch darüberliegende Stofflagen vor ihrer Einw. geschützt werden; dunkle Stoffe schützen bei weitem mehr, wie helle, es wird daher der erwärmenden Kraft der Sonne eine verhältnismäſsig untergeordnete Rolle bei der Abtötung der Bakterien zuzuschreiben sein. Vf. schlieſst aus den Verss., daſs wir in der Sonnenbestrahlung ein brauchbares Desinfiziens für die Praxis nicht besitzen. Der Wert eines solchen liegt vor allem in der Sicherheit der Wirkung, und diese vermissen wir eben gerade in der

Sonne. Selbst die 5%ige Carbolsäurelsg. in Sprayform auf rauhe, dicke Gegenstände, wie Betten, Kissen, Polster gebracht, läfst in diesem Falle im Stiche. (Z. Hyg. und Infektionskr. **16**. 257—67. Königsberg in Pr.) PROSKAUER.

Ledoux-Lebart, *Einwirkung des Lichtes auf die Diphtheriebacillen.* Die Einw. des zerstreuten Lichtes hindert die Entwickelung der Diphtheriekultur bei 33—35° C., bezw. gewöhnlicher Temperatur; aber das direkte Sonnenlicht thut dies u. sterilisiert Bouillonkulturen in einigen Tagen; im diffusen Lichte sterben die Bakterien ab, wenn sie in destilliertem W. verteilt sind. Angetrocknete Diphtheriebacillen werden vom diffusen Lichte innerhalb zweier Tage getötet; das direkte Sonnenlicht wirkt hier wie das zerstreute, aber schneller, und sein baktericides Vermögen kommt hauptsächlich den stärker brechbaren Strahlen zu. Die weniger brechbaren Strahlen sind fast unwirksam. Man kann das Licht als ein mächtiges prophylaktisches Mittel gegen Diphtheritis ansehen (vgl. hierzu ESMARCH, vorst. Referat), und kann es zur Desinfektion infizierter Räume benutzen. Handelt es sich um abgestofsene Membranen, so kann das Licht nicht immer bis zu den Bacillen in diese eindringen, und auf diese Weise können sie sich mitunter lange Zeit, 20 Tage, virulent und lebensfähig erhalten. Ebenso können die Bacillen in diphtheritischen Membranen lange Zeit entwickelungsfähig bleiben, selbst wenn das direkte Licht Zutritt hat, sobald sie in W. sich befinden, welches unrein u. reich an organischen Stoffen ist. (Arch. Med. experim. Rev. scientif; J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 243—44. 1/3.) PROSKAUER.

De Rechter und **Legros**, *Notiz über die Desinfektion durch Schwefeldioxyd und das Gasgemisch Pictet.* Letztere Mischung besteht aus SO_2 und CO_2, welche mittels 3 Atmosphären Druck komprimiert worden sind. Die antiseptische Wirkung des Gemenges ist energischer, als diejenige von SO_2 allein. Die Desinfektion von Räumen, Kleidungsstücken, Betten läfst sich durch Räucherung mit diesen Gasen besser bewirken, als durch Bürsten und Waschen mit Desinfektionsmitteln. Das Arbeiten mit den Gasen ist einfacher. Sublimatlsgg. lassen in den desinfizierten Räumen Giftteile zurück, denen auch die Desinfekteure ausgesetzt sind. Chlorkalklsgg. bedürfen, um wirksam zu sein, eine Temperatur von 50° und eine halbstündige Einw., sie führen eine Zerstörung von Gegenständen herbei. — Die äther. Öle haben nur vom Zufall abhängende antiseptische Wirkungen. Schliefslich mufs man der Art mifstrauen, wie das Protoplasma der Mikrobien auf die antiseptischen, organischen Substanzen wirkt. Die Blausäure ist kein Gift für die Pflanzen, sie unterdrückt die Keimung nicht. Ozonwasser u. H_2O_2 ist nicht so energisch wirkend, wie die Mineralgifte.

Das PICTET'sche Gasgemenge besitzt eine stark antiseptische Wirkung, eine grofse Diffusionsfähigkeit, es besitzt ferner die Eigenschaften, Kautschuk, Horn, Wolle, Seide, Leinen, Schwämme, Binden, also Gegenstände zu durchdringen, welche am meisten bei der Desinfektion in Betracht kommen. Das Gasgemenge dringt in dicke Ballen ein und vermag selbst die widerstandsfähigeren Sporen zu vernichten. In der Desinfektionspraxis mufs man mit der Löslichkeit des Gases in den zu desinfizierenden Massen rechnen; diese Eigenschaft besitzt das PICTET'sche Gasgemenge. (Presse. méd. belge. 1893. Nr. 42. 43. 44. 48; J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 236—37. 1/3.) PROSK.

G. Leichmann, *Eine schleimige Gärung der Milch.* Vf. suchte die Frage zu beantworten, wie weit es möglich sei, Milch durch andauernde Erwärmung auf höhere Temperatur für einige Zeit unzers. und gleichzeitig in einem Zustande zu erhalten, in dem sie mit der frischen Milch des Handels als gleichwertig betrachtet werden könnte. Indem nun Milchproben 12—24 Stunden lang Temperaturen von 55—50° ausgesetzt wurden, stellte sich die bemerkenswerte Thatsache heraus, dafs man nicht viel unter 55° heruntergehen darf, ohne ein sehr üppiges Bakterienwachstum u. lebhafte Gärungserscheinungen hervorzurufen. Diese Beobachtung ist nicht neu, sondern wurde bereits 1867 von ALEXANDER MÜLLER beschrieben. Da der Bacillus acidi

lactici bereits bei 45—46° seine Gärthätigkeit einstellt, so kann es nicht zweifelhaft sein, dafs man in der bei 50° eintretenden Säuerung, wie ALEXANDER MÜLLER vermutete, eine von der gewöhnlichen spontanen Milchsäuregärung nicht nur in ihren äufseren Merkmalen, sondern auch in der Natur des erregenden Organismus verschiedene Gärungserscheinung vor sich hat. Obwohl dem Vf. die Reinkultur dieses Organismus gelungen zu sein scheint, so verzichtete er doch vor der Hand auf eine weitere Unters. des ganzen Vorganges und wandte sich einer anderen bei dieser Gelegenheit beobachteten Erscheinung zu.

Es wurde nämlich gefunden, dafs es in vielen Fällen bei einer blofsen Gerinnung der Milch nicht bleibt, sondern dafs sich noch andere Erscheinungen damit kombinieren, indem die Molken fadenziehend zu werden beginnen, und nicht selten eine lebhafte Gasbildung eintritt. Die schleimige Veränderung der Milch wird durch einen Organismus hervorgerufen, der sich als ein gleichmäfsig schlankes, unbewegliches Stäbchen mit abgerundeten Enden erweist. Im gefärbten, aus Milchkultur hergestellten Präparate läfst er eine deutliche, den Farbstoff schwer aufnehmende Kapsel erkennen, die den Konturen des Stäbchens parallel begrenzt erscheint u. die zu Verbänden von zwei oder mehreren vereinigten Stäbchen in Gestalt einer gemeinsamen Hülle umgiebt. Das Optimum des Wachstums und der Gärfähigkeit dieses Organismus, dessen Eigenschaften vom Vf. genauer beschrieben werden, liegt bei 45—50°. Die schleimige Gärung, die der Organismus hervorruft, ist auf eine Zerlegung des Milchzuckers zurückzuführen. Als Hauptprodukte der Gärung müssen gummiartiger Schleim u. Milchsäure betrachtet werden, als Nebenerzeugnis liefs sich Äthylalkohol beobachten. Die vom Vf. beschriebene Gärung kann weder hinsichtlich der Natur des Erregers, noch in Rücksicht auf die Stoffwechselprodd. mit irgend einer der bekannten schleimigen Gärungen identifiziert werden. Am meisten nähert sie sich in chemischer Beziehung der von SCHMIDT-MÜHLHEIM beschriebenen Schleimgärung der Milch, vorausgesetzt, dafs die dort beschriebene Säure Milchsäure gewesen sei. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 375—98. 24/3. Königsberg. Landw. Inst.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne, *Die Proteïnkörper des Leinsamens.* Vf. wies nach: 1. *Ein Globulin*, dessen Zus. so nahe mit den Angaben über die des Globulins im Kürbissamen übereinstimmte, dafs Vf. beide Proteïnkörper für identisch erklärt. 2. *Ein Albumin*, 3. *Eine Proteose.* Dieselbe war in ihrer Zus. der Deuterovitellose sehr ähnlich, die CHITTENDEN und HARTWELL aus dem krystallisierten Proteïnkörper des Kürbissamens erhielten. Die Zus. aller dieser Substanzen war folgende:

	C	H	N	S	O
Globulin	51,48	6,94	18,60	0,81	22,17
Albumin	50,14	6,72	17,54	25,70	
Proteose	49,08	6,95	18,78	24,29	
Vitellose aus Kürbissamen	50,42	6,74	18,43	24,41	
	49,27	6,70	18,78	25,25	

N-haltige Nichteiweifsverbb. konnten in dem Leinsamen nicht aufgefunden werden. Das Globulin bildete wenigstens $^4/_5$ der Proteïnsubstanz des Leinsamens. (Annual report of the Connecticut Agric. Exp. Stat. for 1892. New-Haven. 1893. 132—37; BIED. **23**. 187—90. März.) SACHSSE.

R. Neumeister, *Über das Vorkommen und die Bedeutung eines eiweifslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen.* Vf. wiederholt die Arbeiten von GORUP-BESANEZ

und WILL, von C. KRAUCH und von J. R. GREEN mit der Modifikation, daſs er sich frischen Fibrins bedient, um die eiweiſsverdauenden Fermente ihren Lagg. zu entziehen. Nach Vf. enthalten die *Keimlinge* von *Gerste*, *Mohn*, *Rüben*, *Mais* und allenfalls *Weizen* von einem nicht zu frühen Vegetationsstadium an ein eiweiſslösendes Enzym, dessen Menge deutlich zunimmt, bis die Pflanzen eine Höhe von 15—20 ccm erreicht haben. Dieses Ferment wirkt nur in sauren Fll., wird aber von HCl langsam zerstört; Vf. verwendet daher Oxalsäure. In den ungekeimten Samen ist das Enzym nicht nachzuweisen, ebensowenig in den jungen Keimlingen von *Lupinen*, *Wicken*, *Erbsen*, *Roggen* und *Hafer*. — Nach E. SCHULZE und BARBIERI enthalten Keimpflanzen *peptonartige Stoffe*. Um die ev. nutritive Bedeutung des Enzyms zu prüfen, wiederholte Vf. die alten Arbeiten von SCHULZE und BARBIERI. Hierbei ergiebt sich, daſs alle die jungen Pflanzen in denselben Vegetationsstadien, in welchen das Ferment nachzuweisen ist, *Pepton* enthalten, während dasselbe im ungekeimten Zustande fehlt. Demnach wird das Pepton während der Vegetation gebildet, und zwar wahrscheinlich aus Eiweiſsstoffen mit Hilfe des peptonisierenden Enzyms. Auch diejenigen Pflänzchen, welche des Enzyms ermangeln, enthalten Pepton; es gelingt Vf. indessen, bereits in den ungekeimten Samen derselben Pepton nachzuweisen, welches demnach als Reservematerial für das Wachstum der jungen Pflanzen zu betrachten ist. (Z. Biolog. [2.] **12**. 447—63. Jena.) FROMM.

N. Gréhant, *Einfluſs der Zeit auf die Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut*. Vf. bereitete zwei Gemische, das eine enthielt in 100 l Luft 100 ccm CO, das andere in demselben Volum Luft nur 10 ccm CO. In diesen Gemischen muſsten zwei Hunde mehrere Stunden atmen, wobei ihr Blut auf seinen Gehalt an CO untersucht wurde. Dasselbe enthielt in 100 ccm:

	I.	II.
Nach $^1/_2$ Stunde	6,0 ccm CO	1,42 ccm CO
„ 1 „	9,2 „ „	2,05 „ „
„ $1^1/_2$ „	— „ „	2,90 „ „
„ 2 „	10,0 „ „	3,15 „ „
„ $2^1/_2$ „	9,3 „ „	3,60 „ „

Die Reihe II. bezieht sich auf den Vers. 100 l Luft und 10 ccm CO. Aus I. folgt, daſs nach 1 Stde. die Menge des absorbierten CO gröſser ist, als nach $^1/_2$ Stde., daſs sie aber in den folgenden Stunden konstant wird. Aus II. folgt, daſs die Menge des CO fortwährend steigt. Es besteht also ein vollkommener Unterschied zwischen dem Gange der Absorption des CO durch das Blut, wenn man Gemische mit $^1/_{1000}$ und mit $^1/_{10\,000}$ CO einatmen läſst. (C. r. **118**. 594—95. [12/3.*].) SACHSSE.

Carl Voit, *Über die Beziehungen der Galleabsonderung zum Gesamtstoffwechsel im tierischen Organismus*. Vf. sammelt während je 24 Stunden bei mannigfaltiger Nahrungszufuhr die Galle zweier Gallenfistelhunde und bestimmt gleichzeitig die durch Harn, Kot und Atemluft ausgeschiedenen Zersetzungsprodd. des Tierkörpers. Die Schwankungen in der Schwefelmenge der gereinigten Galle sind, trotz verschiedenster Ernährung, so gering, daſs die Art der Nahrung keinen erheblichen Einfluſs auf die Zus. dieses Sekretes haben kann. Während die Zus. der Galle verschiedener Rinder groſse Verschiedenheiten zeigt, scheint sie bei Hunden sich gleich zu bleiben, so daſs man die Galle der Hunde als ein ziemlich gleichmäſsiges Gemisch ansehen kann. In Übereinstimmung mit KUNKEL findet Vf., daſs das unter normalen Verhältnissen aus dem Darm resorbierte *Taurin* zum gröſsten Teile in einen S-haltigen Stoff, aber nicht in H_2SO_4 im Harn übergeht, deshalb wird beim Gallenfistelhunde verhältnismäſsig mehr H_2SO_4 im Harn gefunden. Das Taurin ist jedoch nicht die einzige Quelle jenes S-haltigen Stoffes, da derselbe immerhin auch bei Gallenfisteln

im Harn vorkommt. — Bei Zufuhr von Nahrung findet nach allen Beobachtern eine reichlichere Sekretion und Bildung der Galle statt. Über die Gestaltung der Ausscheidungskurve sind die Angaben verschieden. Vf. reicht dem Versuchstiere die Nahrung auf einmal, sammelt die Galle stündlich und setzt die trockene Galle in Rechnung. Bei Hunger sinkt die Menge der trockenen Galle bei Nacht und nimmt infolge von Wasseraufnahme zu. Bei Darreichung gröfserer Mengen reinen Fleisches tritt gleich in der ersten Stunde nach Aufnahme des Fleisches die gröfste Steigerung der Galleabsonderung ein, von da ab beginnt unter unbedeutenden Schwankungen ein allmähliches Sinken. Bei reichlicherer Zufuhr von W. ist die erste Steigerung eine gröfsere. Wird die Aufnahme von Fleisch auf 24 Stunden gleichmäfsig verteilt, so ist auch die Absonderung ziemlich gleichmäfsig. Beigabe von Fett bedingt eine geringere erste Steigerung und gleichmäfsigere Verteilung der Gallenmenge für den ganzen Tag. Bei Zufuhr von Brot und W. währt nach der ersten Steigerung die weitere Erhebung ziemlich lange an, bei Zufuhr reinen Stärkemehls, sinkt die Menge der Galle nach der ersten steilen Steigerung alsbald zu niederem Stande herab. Nach diesen Beobachtungen hält Vf. das erste rasche Ansteigen der Absonderungsmengen nur für eine Folge nervösen Einflusses und der dadurch vermehrten Blutfülle der Gefäfse oder für die Folge der gesteigerten Wasseraufnahme im Gegensatz zu Spiro, nach welchem die Steigerung der Gallebildung nach der Nahrungsaufnahme im wesentlichen aus den von der Nahrung resorbierten und in der Leber zers. organischen Stoffen herrühren soll. Die bloſse Zufuhr von Speise kann das sofortige Ansteigen der Galleabsonderung nur zum Teil bedingen; denn nach Aufnahme von 120 g Fett ohne W. ist das Ansteigen nur gering. Durch den Vergleich der durch die Eiweifszufuhr veranlafsten Stickstoffausgabe und der Galleabsonderung kommt Vf. zu der Meinung, als ob für die Erzeugung der Galle nicht der bei dem Zerfall des Eiweifses abgetrennte und im Harn ausgeschiedene stickstoffhaltige Teil mafsgebend wäre, sondern der stickstofffreie Teil. — Die Nahrungszufuhr im allgemeinen ändert die Menge der flüssigen und trockenen Galle. Durch Aufnahme rein eiweifsartiger Substanz wird bei steigender Zufuhr mehr Galle erzeugt, aber nicht proportional der aufgenommenen Eiweifsmenge. Ein Zusatz von Leim bringt bei kleinen Fleischmengen eine Vermehrung, bei grofsen Fleischmengen eine Verminderung der Galle hervor. Die in der Nahrung zugeführte Trockensubstanz bestimmt nicht ausschliefslich die Gallenmenge. Ein viel beträchtlicherer Bruchteil des Schwefels der im Körper zersetzten Stoffe als des Stickstoffes odes des Kohlenstoffes durchläuft die Gallestufe. Es wäre nicht unmöglich, dafs die Galle nur dem Eiweifs entstammt, da das zerstörte Eiweifs hinreicht, um die Galle zu liefern. Die stickstofffreien Stoffe könnten aber trotz unveränderter Galleausscheidung Material für die Galle wie der Leim liefern, wenn sie durch ihre Zers. andere Stoffe sparen. Die Zufuhr von Kohlenstoff in der Nahrung, oder die Menge des aus dem Darm resorbierten Kohlenstoffes läuft nicht gleich mit dem Kohlenstoffgehalt der trockenen Galle, es wäre aber möglich, dafs der in CO_2 übergehende Kohlenstoff einen bestimmten Bruchteil in die Galle schickt. (Z. Biolog. [2.] **12**. 523—61.) Fromm.

Gordon Sharp, *Die Einwirkung von Papain auf Eier- und Serumalbumin in saurer und alkalischer Lösung.* Die früheren Verss. über die Wirkung von Papain (S. 512) wurden durch Beobachtungen mit Eier- und Serumalbumin in neutraler, saurer und alkal. Lsg. ergänzt. In allen Fällen ergab sich die Abwesenheit von Pepton unter den Verdauungsprodukten. Gelöst wird Serumalbumin leichter als Eieralbumin; bei der Auflösung entstehen aber nur Proteosen. Zur Trennung dieser vom Pepton diente die Dialyse und die Fällung mit Ammoniumsulfat. Die koagulierten Eiweifskörper hält der Vf. für Albuminate, d. h. für Salze des als Säure fungierenden Albumins. Das Eieralbumin ist wahrscheinlich ein Kalksalz, das Serum-

albumin ein Natriumsalz, die Gelatine ein Calciumgelatinat. Daſs Papain Pepton bildet, ist aus biologischen Gründen nicht zu erwarten, da die Funktion des Fermentes in der Pflanze nur darin besteht, die Eiweiſskörper in lösliche Verbb. zu verwandeln, die in offenen Gefäſsen frei zirkulieren können, während Pepsin Stoffe bilden muſs, die durch Osmose in den Organismus gelangen und dort auf diesem Wege weiter verarbeitet werden sollen. (Pharm. J. Transact. **53**. 757—58. Edinburgh. [28/2.*].)
BODLÄNDER.

D. B. Dott, *Vergleichung der verdauenden Einwirkung von Papain und Pepsin.* Eieralbumin wurde in saurer Lsg. bei 98—100° und bei 130° F. mit Pepsin u. mit Papain behandelt. Papain hat bei Körpertemperatur nur geringe lösende Wirkung, u. diese steigt mit der Temperatur; Pepton wurde in keinem Falle gebildet. Pepsin hat starken lösenden und peptonisierenden Einfluſs auf Eiweiſs, u. beide Wirkungen nehmen mit der Temperatur zu. (Pharm. J. Transact. **53**. 758. Edinburgh. [28/2.*].)
BODLÄNDER.

Medizinische Chemie.

Behring, *Antitoxisch wirkende Desinfektionsmittel.* BUCHNER hat die Behauptung aufgestellt, daſs Immunisierung eine Heilung ausschlieſse, u. daher ein Immunisierungsmittel kein Heilmittel sein könnte. Dieser Ansicht tritt Vf. entgegen. Die Wirkung der Antitoxine gegenüber den Giften muſs man sich als eine Neutralisation vorstellen; als Analogon einer solchen kann man z. B. Salzsäure und Natronlauge annehmen. Jede dieser Verbb. für sich sind Gifte, zusammen bilden sie das unschädliche Kochsalz. Ebensogut kann eins der neutralisierenden Medien eine unschädliche Substanz sein, z. B. Natriumdicarbonat. Ist das Gift im Blute vorhanden, so ist die Chance für die Paralysierung der Giftwirkung am gröſsten, wenn auch das Antitoxin an dieselbe Stelle durch subkutane Einspritzung gebracht wird. Dabei sind die drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, daſs die aufeinander wirkenden Substanzen gleichzeitig oder die eine vor, bezw. hinter der anderen in den Organismus eingeführt wird. Der chemische Begriff des Neutralisierens, welcher zwischen NaHO und HCl am Platze ist, kann uns nach der Richtung nützliche Dienste thun, daſs wir uns darüber klar zu werden suchen, worauf im chemischen Sinne die antitoxische Wirkung anerkannter, giftwidriger Mittel beruht. Für den Begriff der Heilung ist es nötig, daſs solche Mittel, welche auſserhalb des Organismus giftzerstörend wirken, das Gift auch unschädlich machen, wenn es schon in die Säftemasse eingedrungen ist. So hat KOBERT mittels H_2O_2 in der That heilende Erfolge bei Blausäurevergiftung erzielt. Ebendahin zielt die Anwendung alten O_3-haltigen Terpentinöles gegen Phosphorvergiftung. Ein sehr interessantes Beispiel ist ferner die therapeutische Wirkung der Na_2SO_4-Lsgg. bei Carbolsäurevergiftung, wobei durch Paarung der Carbolsäure mit H_2SO_4 die weniger giftige Carbolschwefelsäure entsteht. Hier habe man es mit einer Immunisierung zu thun, die auf einfachem, chemischem Wege verläuft. Die antitoxische Aktion, die sich auſserhalb des Tierkörpers abspielt, kann sich auch innerhalb desselben vollziehen, und genau das Gleiche lasse sich, wie bei obigen Beispielen auch von den Blutantitoxinen sagen. Es ist daher falsch, zu behaupten, Immunisierungsmittel wirken nicht heilend. (Dtsch. med. Wchschr. 1894. Nr. 8; Pharm. Ztg. **39**. 155.)
PROSKAUER.

Jean Schäffer, *Über den Desinfektionswert des Äthylendiaminsilberphosphats und Äthylendiaminkresols nebst Bemerkungen über die Anwendung der Zentrifuge bei Desinfektionsversuchen.* Die Silberverbb. gehören zu den wirksamsten Desinfektionsmitteln. Die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. SCHERING) stellt eine

Doppelverb. von Äthylendiamin mit Silberphosphat her, welches nur eine geringe Ätzwirkung besitzt und in eiweifs- und kochsalzhaltigen Fll. keine Fällung, sondern nur eine Trübung verursacht. Das $AgNO_3$ wurde deshalb nicht gewählt, weil das nebenher entstehende Äthylendiaminnitrat unerwünschte Nebenwirkungen erwarten liefs. Das Präparat stellt eine farblose Fl. vor, die auf 1 Gew. Ag_3PO_4 2 Gew. Äthylendiamin enthält; die alkal. Rk. der Lsg. ist von dem Gehalt an letzterem abhängig, von dem 100 ccm einer 10%ig. Lsg. 333 ccm Normallauge entsprechen; das Doppelsalz ist im Dunkeln aufzubewahren.

Das Eindringen des Äthylendiaminsilberphosphats in die Tiefe der zur Desinfektion bestimmten Gewebe u. Fll. ist abhängig von dem Gehalt an Äthylendiamin; selbst schwache Konzentrationen desselben unterschieden sich in dieser Beziehung vorteilhaft von dem Verhalten von Höllensteinlsgg. Die Giftwirkung der Base ist ebenfalls zu gering, als dafs sie bei der praktischen Verwendung der Äthylendiaminpräparate störend sein könnte. Das neue Silbersalz wirkt in schwacher Konzentration ebenso gefäfsverengernd, wie die Höllensteinlsgg.

Die Desinfektionskraft des Äthylendiaminsilberphosphats gegenüber den verschiedensten Mikroorganismen ist eine aufserordentlich hohe; sie übertrifft diejenige des Höllensteins bedeutend. Wahrscheinlich ist die alkalische Reaktion des neuen Präparates die Ursache der intensiven antibakteriellen Wirkung, die es schon in Verdünnungen von 1 : 4000 in kürzester Zeit zu entfalten vermag; es dringt leicht in den Zellenleib des Bacteriums ein und zerstört infolge dessen das Protoplasma desselben.

Auch die Vereinigung des Äthylendiamins mit dem Kresol giebt ein Präparat, welches analoge Eigenschaften hinsichtlich seiner Tiefenwirkung besitzt, wie die Silberverb. Es giebt mit eiweifshaltigen Fll. und Körpern weniger Gerinnung, als eine entsprechende Kresollsg. ohne Äthylendiamin. Das Präparat ist sehr wenig giftig. Die Desinfektionskraft ist bedeutend gröfser, als die gleich konz. Lsgg. des Kresols oder Phenols, gleichgültig, ob dieselbe in eiweifsfreien oder eiweifshaltigen Medien geprüft wurde.

Gruber hatte dargethan, dafs bei der Feststellung der Desinfektionskraft eines Mittels die Reichhaltigkeit und Verteilung der Bakterien in dem zu desinfizierenden Medium von Einfluss sind. Vf. kann dies bestätigen. Bei einer spärlichen Aufschwemmung erfolgt die Abtötung scheinbar schneller, als bei einer reichlichen. Um den Versuchsfehler der Mitübertragung von Desinfiziens auf den neuen Nährboden zu vermeiden, empfiehlt es sich, entweder die Zentrifuge zu Hilfe zu nehmen, oder auf chemischem Wege das Desinfiziens zu neutralisieren. (Z. Hyg. u. Infektionskr. **16**. 189—248. Breslau. Dermatolog. Univ.-Klin.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

Schobig, *Über Äther. Mitteilung der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering).* Vf. stimmt den Ausführungen von Vulpius (Apoth.-Ztg. 1894. 1), soweit sie sich auf die Prüfung des Äthers nach der Methode der Pharm. germ. III. beziehen, in jeder Hinsicht zu. Eine längere Beobachtung der Rk. bei der Jodkaliumprobe bringt bei der leichten Zersetzbarkeit der Jodkaliumlsg. stets Unsicherheiten mit sich. Noch schlechtere Erfahrungen wurden mit der Ätzkaliprobe gemacht, als dieselbe auf mehrere Tage ausgedehnt wurde. Es zeigten sich unter vollkommen gleichartigen Versuchsbedingungen Ungleichartigkeiten, welche auf die Beschaffenheit des Ätzkalis zurückzuführen sind. Von der Oberfläche desselben tritt nämlich, ausgehend von jeder unebenen Stelle, Oxydation und Verharzung ein. Hatte jedoch das zu dem Vers. angewendete Stück Ätzkali keine rauhe Stelle, so war auch nach

mehreren Tagen keinerlei Färbung aufgetreten. Bei dem Vergleiche von Äther, 0,720 und 0,722 aus ersterem durch Alkoholzusatz hergestellt, konnte Vf. im Gegensatz zu VULPIUS konstatieren, daſs ein Alkoholgehalt von 2% die Zers. durch das Licht weder verhindert, noch verzögert. Es liegt somit kein Grund vor, eine neue Sorte Äther für die Narkose einzuführen. (Apoth.-Ztg. **9**. 210—11.) MEYER.

v. **Stubenrauch**, *Über die Zersetzlichkeit des Jodoforms.* Darüber äuſsert sich Vf. in seiner Abhandlung: *„Das Jodoform und seine Bedeutung für die Gewebe"*, dahin, daſs die Zers. des Jodoforms für seine Wirksamkeit den Geweben gegenüber zur Bedingung gehört. Dieselbe tritt stets sowohl innerhalb, als auch auſserhalb der Gewebe auf; letzteres ist bekanntlich der Fall in Lagg. mit Ä., A. und Öl, sowie in Mischungen mit W., Gummilsg. oder Glycerin, mitunter selbst bei Ausschluſs des Lichtes, sofern höhere Temperaturen darauf einwirken. In der Wärme des strömenden Wasserdampfes werden aus Jodoformmischungen stets gewisse Mengen von Jod und HJ frei, welche entweder gebunden oder bloſs gel. werden, je nach der Natur der anwesenden organischen Substanzen. Die bei 90—100° freiwerdenden Jodmengen richten sich nach der Beschaffenheit der einzelnen Vehikeln und nach dem gröſseren oder geringeren Luftzutritt, sind aber unabhängig von der Form des Präparates. Starke Zers. erfährt das CHJ_3 im strömenden Dampf bei Ggw. von Glycerin. Das Jod ist alsdann entweder als HJ vorhanden, oder es verbindet sich mit den organischen Stoffen und läſst sich daher durch Ausschütteln mit Chlf. nicht nachweisen.

Innerhalb des Organismus findet gleichfalls eine Zers. des Jodoforms statt, so namentlich in Wunden, in denen sich lebhafte Reaktionsvorgänge abspielen; das Jod verbindet sich mit dem Eiweiſs zu Jodalbumin; bleibt dieses flüssig, so kann es resorbiert werden, ist dies aber nicht der Fall, so wird es weiter zersetzt. Den Körper verläſst das Jodoform in Gestalt l. Jodverbb. Die lokale, wie die allgemeine Wirkung des Jodoforms ist danach nur eine protahierte Jodwirkung. (HIRSCHWALD-Leipzig; Pharm. Ztg. **39**. 197—98.) PROSKAUER.

Eduard Desesquelle, *Über Quecksilberphenolate und einige ihrer Derivate.* Vf. hält einmal die von POUCHET (**88**. 455) für die Phenol-, Naphtol- und Anthrolverbb. des Quecksilbers angegebene Zus. nicht für richtig, dann aber glaubt er, daſs die unter dem Namen „Quecksilberphenolate" in den Handel gebrachten Präparate nicht der Zus. entsprechen, welche auf den Etiquetten verzeichnet sich befindet. Er hat daher entsprechende Unterss. ausgeführt. Versetzt man in der Kälte eine wss. alkal. Phenollsg. mit Sublimatlsg. (1 Mol. : 1 Mol.), so erhält man einen ziegelroten Nd., welcher Cl enthält u. die Phenolreaktion liefert; er besitzt 74% Hg u. 8% Chlor. Erwärmt man obige beiden Lagg., so entsteht auch anfangs eine ziegelrote Fällung, die aber nach 24 Stunden weiſs wird und aus A. umkrystallisiert werden kann; diese Verb. schm. bei 210° unter Freiwerden von Phenol. Sie besitzt die Zus. $Hg<^{Cl}_{OC_6H_5}$ u. kann daher als *Chlorquecksilberphenolat* oder als *Quecksilberchlorür-Quecksilberphenolat* betrachtet werden; für therapeutische Zwecke giebt man ihr den Namen *Sublimophenol.* Bei der Krystallisation aus A. bleibt ein in sd. A. unl. Rückstand, welcher noch nicht näher untersucht worden ist.

Wendet man auf 2 Mol. Kaliumphenolatlsg. in W. 1 Mol. $HgCl_2$-Lsg. bei gelinder Erwärmung an, so erhält man einen weiſsen Nd. mit 64,12% Hg u. 3,62% Cl, bei 4 Mol. Kaliumphenolat einen solchen mit 59,57% Hg und 3,42% Cl. Nimmt man schlieſslich so viel Phenolkaliumlsg., daſs der Nd., der sich beim Rühren l., bestehen bleibt (8 Mol. Phenolat auf 1 Mol. $HgCl_2$) und filtriert schnell, so gewinnt man Krystalle der Verb. $Hg<^{OH}_{OC_6H_5}$. *Quecksilberhydroxyphenolat.* Bei Einw. von Essigsäure auf das letztere gewinnt man das *Acetat* desselben, $Hg<^{C_2H_3O_2}_{O.C_6H_5}$.

Die entsprechenden Naphtolverbb. sind leichter herstellbar, als die Phenolverbindungen.

Das *Quecksilberchlorür-β-naphtolat*, $Hg<^{Cl}_{OC_{10}H_7}$, nennt Vf. *Sublimonaphtol*, schm. bei 193—194° C. unter Zers. — Das *Quecksilber-β-naphtolat*, $Hg(OC_{10}H_7)_2$, aus 1 Mol. $HgCl_2$ und 2 Mol. β-Naphtolkalium, ist farblos, ll. in W., F. 137° C.; es wird schon in der Kälte von Essigsäure in das Acetat, $Hg<^{C_2H_3O_2}_{OC_{10}H_7}$, umgewandelt. Ein Quecksilberphenolat, $Hg(OC_6H_5)_2$, liefs sich nicht gewinnen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 227—35.) PROSKAUER.

Max Leichsenring, *Über Flores Koso*. Das *Kosin* ist nicht der wirksame Bestandteil der Flores Koso, denn es ist in schwach alkal. Fll. wl. u. Fröschen gegenüber ungiftig. Das von MERCK dargestellte Kosin, F. 142°, krystallisiert in citronengelben Nadeln, reduziert in der Wärme ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. unter Bildung eines Silberspiegels, aber nicht alkal. Kupfersulfatlsg. Na macht aus der äth. Lsg. des Kosins H_2 nicht frei, wonach die Anwesenheit von Hydroxylen als unwahrscheinlich angenommen werden kann. Nach den Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbestimmung (Erstarrungsmethode) kommt dem Kosin die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}O_7$ zu. Durch Schwefelsäure lassen sich bei 150—170° 2 Moleküle Isobuttersäure aus 1 Mol. der Verb. abspalten (FLÜCKIGER u. BURI, **74**. 661), daneben entsteht ein rotes Spaltungsprodukt, welches mit den analog erhaltenen aus Filixsäure und Pannasäure Ähnlichkeit besitzt. Mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat acetyliert, bildet sich ein wenig charakterisiertes Prod. (F. 82° C.); ebensowenig führte die Benzoylierung zu einem Resultate.

Um den wirksamen Bestandteil zu gewinnen, wurden Kosoblüten mit Äther erschöpft; das äther. Extrakt gab an PAe. eine für Frösche giftig wirkende Substanz ab, die in Spiritus l. war und durch Auflösen in Ä., Ausschütteln des Extraktrückstandes mit PAe. in ihrer Giftigkeit gesteigert werden konnte. 4 mg des Harzes töteten einen Frosch in 25 Minuten. Daneben wurde ein unwirksames Produkt in Nadeln, F. 176°, erhalten, das Vf. *Protokosin* nennt und sich nur hinsichtlich F. u. der Farbe vom Kosin unterschied. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zur Zus. $C_{39}H_{58}O_9$. Die wirksam gebliebene amorphe M. wurde in 10%ig. Sodalsg. aufgelöst, filtriert und mit Essigsäure schwach angesäuert; die dabei sich abscheidenden Flocken wurden in derselben Weise wiederholt behandelt und so ein für Frösche stark giftiger Körper, das *Kosotoxin*, isoliert. Es schmilzt bei 80° und ist leicht löslich in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2, unl. in W., l. in Alkalicarbonatlsgg. Konz. H_2SO_4 l. es mit dunkelroter Farbe; es reduziert alkal. $CuSO_4$-Lsg. in der Wärme und ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. (Silberspiegel). Die alkoh. Lsg. wird mit Fe_2Cl_6 dunkelbraunrot. Die Zus. ist durch die Formel $C_{26}H_{34}O_{10}$ auszudrücken. Es handelt sich hier um einen chem. einheitlichen Körper. Das Kosotoxin spaltet sowohl bei Einw. von H_2SO_4, als auch von Kalilauge Isobuttersäure ab; eine quantitative Best. derselben führt zu der Annahme, dafs zwei Butyrylgruppen im Mol. $C_{26}H_{34}O_{10}$ stecken. Beim andauernden Erhitzen mit Barytlauge läfst sich aus dem Toxin das Kosin gewinnen. Die Bedingungen, unter denen das letztere aus dem ersteren entsteht, zusammen mit der Unmöglichkeit, es durch weniger eingreifende Behandlung der Mutterdroge aus derselben zu isolieren, machen es höchst unwahrscheinlich, dafs es ein präformierter Bestandteil der Kosoblüten ist. Die Umwandlung des Kosotoxins in Kosin ist kein einfacher chemischer Prozefs, sondern es treten dabei eine Reihe von Nebenprodukten auf. (Arch. der Pharm. **232**. 50—65. 12/2. [20/12. 93.] Pharmakol. Inst. Leipzig.) PROSKAUER.

C. Hartwich, *Eine falsche Sarsaparilla aus Jamaica*. Neuerdings taucht eine Verfälschung der Sarsaparilla auf, von der Vf. eine Probe erhielt. Dieselbe bestand

aus 50 cm langen cylindrischen Stücken, die 4 mm bis 2 cm dick sind. Die dünneren Stücke sind mehr oder minder braun, die dickeren mehr grau. Der Geschmack ist bitterlich herbe. Vf. beschreibt den Bau der Stücke. Man hat es mit der Wurzel einer monocotylen Pflanze zu thun, u. zwar führen die im Holz auftretenden Sekretzellen mit ihrer teilweise charakteristischen Stellung dazu, sie in der Familie der Aracaceae zu suchen u. sie zu den Philodendronarten zu rechnen. (Arch. der Pharm. **232**. 37—43. 12/2. [18/12.] Zürich. 93.) PROSKAUER.

Hugo Nördlinger, *Zur Geschichte der Anwendung reinwässeriger Kresollösungen für Desinfektionszwecke.* Vf. macht in eingehender Darlegung darauf aufmerksam, dafs er zuerst im Jahre 1891 einfach wss. Kresollsgg. zur Desinfektion verwendet hat, da die Wirksamkeit des von ihm in die Praxis eingeführten „Saprols", wie mehrfach von ihm und anderen Autoren hervorgehoben, eben auf der Löslichkeit der in diesem Präparate enthaltenen Kresole beruht. GRUBER war ferner der erste, der die Anwendung der reinwässerigen Kresollsgg. für Zwecke der ärztlichen Antiseptik vorschlug und für seine Verss. das KAHLBAUM'sche „Kresolgemisch aus Teeröl", d. h. ein Gemisch der drei reinen Kresole verwandte. Das von der Chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING in Berlin als „Trikresol" in den Handel gebrachte Präparat bietet daher weder in Zus. und Eigenschaften, noch in seiner Anwendung zu Desinfektionszwecken etwas Neues (vergl. S. 221 und 643). (Z. angew. Ch. 1894. 166—68.) MEYER.

William Duncan, *Die in Liquor Strychnini hydrochloratis sich absetzenden Krystalle.* Auch bei Ggw. von viel überschüssiger Säure bestehen die in den Lagg. entstehenden Krystalle nicht, wie angegeben wurde, aus saurem Salz, sondern aus neutralem Salz der Formel $(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)_2.3H_2O$. (Pharm. J. Transact. **53**. 759. [28/2.*].) BODLÄNDER.

Agrikulturchemie.

J. Carter Bell, *Bemerkungen über das (englische) Gesetz von 1893 betreffend Düngemittel und Futterstoffe und über die Ausführungsbestimmungen dazu.* Der Vf. zeigt an dem Beispiel einer von sechs verschiedenen Chemikern analysierten Probe eines Düngemittels, wie grofs die Differenzen bei der Bestimmung von organischer Substanz, Feuchtigkeit, Stickstoff und unl. Phosphorsäure sein können, und schlägt vor, Methoden für diese Bestimmungen zu vereinbaren. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 116—17. Manchester. Section. [2/2.*].) BODLÄNDER.

A. Prunet, *Einfluſs der Verteilung des Düngers auf seine Ausnutzung durch die Pflanzen.* Die Verss. wurden im Anschluſs an die früher (**93**. I. 118) erwähnten Verss. von SCHLÖSING ausgeführt. Als Versuchspflanze diente Kartoffel, der Boden war in der einen Reihe kalkreich, in der anderen kalkarm. Jedes Versuchsfeld wurde in drei Parzellen geteilt. Die Parzellen II und III erhielten einen Dünger, der pro ha aus 150 kg Chilesalpeter, 150 kg Kalisulfat und 300 kg Superphosphat bestand. In den Parzellen II wurde der Dünger sorgfältig mit dem Boden gemischt und die Knollen in Reihen gepflanzt, in den Parzellen III wurde der Dünger in einer Linie neben jeder Kartoffelreihe untergebracht. Die Parzellen I blieben ohne Düngung. Sowohl auf dem kalkreichen als auf dem kalkarmen Boden wurde bei dieser Lokalisierung der Düngemittel ein gröſseres Gewicht an Knollen und in diesen an N-haltiger Substanz und an Stärke geerntet als bei der innigen Vermischung der Düngemittel mit der Erde. Das Resultat dieser Verss. war also in Übereinstimmung mit dem der oben erwähnten SCHLÖSING'schen Verss. (C. r. **118**. 653—56. [19/2.*].) SACHSSE.

Bernard Dyer, *Die analytische Bestimmung der wahrscheinlich dispo... mineralischen Pflanzennährstoffe in Böden.* Es wurde eine grofse Reihe von V... angestellt über das beste Lösungsmittel für die Bestimmung der disponi... Pflanzennährstoffe im Boden. Hierbei wurde die durchschnittliche Acidität ... Wurzelsaftes bestimmt, welchen die Pflanzen als natürliches Lösungsmittel für ... Bestandteile benutzen. Als Resultat der an 100 Pflanzen angestellten Verss. e... sich, dafs eine 1%ige Lsg. von Citronensäure die durchschnittliche Lösungskraft ... Wurzelsaftes besitzt, und mit der Einw. dieser Lsg. auf den Boden verglich d... die durch eine 48-jährige Beobachtung auf den Feldern der Versuchsstation ... Rothamsted festgestellten praktischen Ergebnisse. Es wurden Unterss. an 22 ... zellen des Gerstenfeldes angestellt, deren Düngung und Erträge bekannt sind. ... ergab sich, dafs man durch die Anwendung der 1%igen Citronensäurelsg. zur ... traktion der disponiblen Nährstoffe Resultate erhält, die sich mit den praktisch ... fundenen decken, während die gewöhnliche Bodenanalyse über die Fruchtbarkeit ... Bodens keinen Aufschlufs giebt. — Verss. über die Einw. 1%iger Citronensäu... u. von alkalischer Ammoniumcitratlsg. ergeben in Übereinstimmung mit den V... von Tollens u. Stutzer, dafs die Citratlsg. zur Bestimmung der zurückgegan... Phosphorsäure vorteilhaft ist, die disponible Phosphorsäure aber nicht ausreicht; ... für ist eine verd. Citronensäurelsg. sehr geeignet.

Im Anschlufs an diesen Vortrag erläutert **J. Henry Gilbert** den Stand ... Frage der rationellen Bodenuntersuchung. Auf Grund der Verss. von Krocker ... von Magnus hatte sich ergeben, dafs ein Stickstoffdünger, der die Fruchtbarkeit ... Bodens bedeutend erhöht, den Gesamtstickstoffgehalt eines Bodens nur um 0,0... vermehrt. Hieraus folgte, dafs die Bestimmung des Gesamtstickstoffes eines Bo... nur geringen Wert für die Beurteilung von dessen Fruchtbarkeit u. Düngerbedü... besitzt. Das Gefühl der Mangelhaftigkeit der Bodenanalyse leitete auch Hellri... bei seinen Verss., in welchen sich die Erkenntnis der Wichtigkeit der Wurzelkapil... der Leguminosen als Resultat ergab. — Die Verss. von Dyer im Vergleich mit ... Notizen über die Kalizufuhr zu den einzelnen Parzellen und zu der den Felde... Körnern und Stroh entzogenen Kalimenge ergab, dafs das dem Felde entzogene ... bei fehlender Kalidüngung von Jahr zu Jahr abnahm, dafs aber diese Abn... stärker in einem geringeren Kaligehalt des Strohes als der Körner zum Ausdr... kam. Bei Kalihunger ziehen also zunächst die Körner die Hauptmenge des di... niblen Kalis an sich; in den Erträgen an Gerstenkörnern zeigte sich in den e... 40 Jahren kein Unterschied zwischen den mit Kali gedüngten Parzellen u. denjeni... ohne Kalizufuhr. Die Düngung mit Stickstoff und Phosphaten war in beiden Fä... die gleiche. In den letzten zehn Jahren aber blieb der Ertrag der Felder ohne ... immer mehr hinter dem der anderen zurück, sowohl in den Körnern, als nament... im Stroh, und auch die Empfindlichkeit gegen widrige Witterungsverhältnisse ... auf den Parzellen ohne Kalizufuhr in den letzten Jahren sehr grofs. Beim Vergl... der Anreicherung an Kali und Phosphorsäure auf den Feldern, denen durch ei... längeren Zeitraum mehr davon zugeführt war, als ihnen durch die Ernten entz... wurde, zeigte sich, dafs die Menge des disponiblen Kalis weit stärker hinter ... Erwartung zurückblieb, als die der disponiblen Phosphorsäure. Kali geht also leich... unl. Verbb. mit den Bodenbestandteilen ein, als Phosphorsäure. Wie geeignet ... Extraktion mit 1%iger Citronensäure zur Bestimmung des disponiblen Kalis ist, ... giebt sich daraus, dafs aus dem Felde ohne Kalizufuhr 1882 mehr Kali ausgezo... wurde, als 1889, u. dafs umgekehrt der Boden mit überschüssiger Kalidüngung 18... mehr Kali an die Citronensäurelsg. abgab als 1882. Die Menge des durch Citron... säure aus dem an Kalihunger leidenden Boden ausgezogenen Kalis betrug etwa ... 3—5fache Menge des dem Boden durch die Ernte jährlich entzogenen Kalis. Zu ähnlichen Resultaten führt auch die Untersuchung des Einflusses der Kalidüngung ...

auf Weizenfelder, mit denen DYER noch beschäftigt ist; aus diesen Verss. geht auch hervor, dafs durch die Ernte unter Umständen dem Boden mehr Kali entzogen wird, als in disponibler Form vorhanden war. Der Überschufs rührt von dem unter dem Einfluſs der Verwitterung aus den in Citronensäure unl. Bodenbestandteilen disponibel gewordenen Kali her, u. es scheint, dafs Düngung mit Kochsalz oder mit Magnesiasalzen die Verwitterung der kalihaltigen unl. Bodenbestandteile beschleunigt. — In der weiteren Diskussion macht WARINGTON gegen die Folgerungen von DYER zahlreiche Einwendungen und hebt namentlich hervor, dafs die 1%ige Citronensäurelsg. ein besseres Lösungsmittel für die Phosphate und ein schlechteres für das Kali ist als der Wurzelsaft der Gerste. Auch zeigen die Wurzelsäfte der einzelnen Pflanzen so erhebliche Unterschiede im Lösungsvermögen, dafs nicht dieselbe 1%ige Citronensäure als allgemeines Lösungsmittel für die Bodenuntersuchung angewendet werden darf. Zu berücksichtigen bleibt ferner der wechselnde Gehalt des Bodens an Calciumcarbonat, durch welchen ein mehr oder weniger groſser Teil der Citronensäure neutralisiert wird. Letzterer Übelstand wird, wie DYER in der Erwiderung hervorhob, durch Anwendung eines entsprechenden Überschusses freier Säure aufgehoben. Auch die übrigen Einwände werden von dem Vf. kurz widerlegt. (London Chem. Soc. [15/2.*]; Chem. News **69**. 113—18. 9/3.) BODLÄNDER.

J. Dumont und **J. Crochetelle**, *Einfluſs der Kalisalze auf die Nitrifikation.* Vff. zeigen, dafs in einer kalkarmen Erde kohlensaures Kali die Nitrifikation sehr stark beeinfluſst, während Kalisulfat, das in kalkreichen Erden ebenfalls begünstigend wirkt, hier fast ohne Einfluſs ist. Sobald man indes der kalkarmen Erde Calciumcarbonat zusetzt, wirkt auch das Kalisulfat die Nitrifikation begünstigend, weil nunmehr zwischen dem Carbonat und Sulfat eine Umsetzung zu Kaliumcarbonat u. Gips stattfindet. (C. r. **118**. 604—6. [12/3.*].) SACHSSE.

Alessandro Pasqualini und **Antonio Sintoni**, *Anbauversuche von Mais mit Schminkbohnen und von Trifolium pratense nach Weizen, der künstlichen Dünger erhalten hatte.* Der Weizen hatte Superphosphat aus Knochenmehl allein oder mit Chilesalpeter oder Ammonsulfat oder Stallmist erhalten. Vff. teilen die Ernteresultate mit. (Staz. sperim. agric. ital. **26**. 7—21. Januar.) SACHSSE.

F. W. Morse, *Düngungsversuche in Gefäſsen mit Eisen- und Thonerdephosphat.* Vf. wollte Eisen- u. Thonerdephosphat in ihrer Wirkung mit hinlänglich bekannten Düngemitteln, wie Knochenkohle, Knochenmehl und Thomasphosphat vergleichen. Das Thonerdephosphat war erstens Redondaphosphat, zweitens ein künstliches Präparat. Der Vergleich zwischen dem künstlich hergestellten Thonerdephosphat und dem Knochenmehl oder Thomasschlacke fiel günstig für das Thonerdephosphat aus. Das natürliche Redondaphosphat verhielt sich anders, als das künstlich hergestellte Präparat. (Agricultural Science **7**. 67—72; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 150 bis 152. März.) SACHSSE.

C. v. Feilitzen, *Kulturversuche des schwedischen Moorkulturvereins im Jahre 1892.* Die Verss. beantworten eine Reihe hierher gehöriger Fragen: I. *Die Wirkung der Zufuhr von Kalk als kaustischer Kalk mit Superphosphatgips verglichen.* Sowohl Gefäſsversuche als Feldversuche zeigten, dafs der Superphosphatgips entschieden unvorteilhaft auf die benutzten Pflanzenarten (Erbsen, Klee) wirkte, und namentlich nicht den kaustischen Kalk ersetzen konnte. II. *Die Rentabilität starker Düngung.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der Resultate, die auf Niederungsmooren u. Hochmoorboden erhalten wurden. III. *Die Benutzung von Bodenverbesserungsmitteln auf Moorböden.* Es handelte sich dabei wesentlich um die Wirkung der Besandung. Die besandeten Parzellen ergaben im Durchschnitt eine höhere Ernte, die sich auch den Kosten der Besandung gegenüber bezahlt machte. IV. *Hochofenschlacke zur*

Kalkung auf Moorböden. Die Schlackensorten gaben ein sehr verschiedenes Resultat, doch liefsen die kalkreicheren Sorten sich gut anstatt Ätzkalk verwenden. V. *Wie oft mufs den kalkarmen Moorböden Kalk zugeführt werden, und in wie grofsen Mengen?* Der Kalkverlust war um so gröfser, je mehr Kalk zugeführt wurde, und der Verlust auf den mit Kainit gedüngten Parzellen war gröfser, als auf Parzellen, die mit Feldspat gedüngt waren. Der gröfsere Kalkverlust läfst sich zum Teil durch die höheren Ernteerträge erklären. Die jährliche Kalkzugabe wird bei Anwendung von konz. Kalisalzen bei der Düngung zu 715 kg Kalk pro Hektar veranschlagt mit einer eventuellen Verminderung um 71 kg für je 100 kg anzuwendende Thomasschlacke. (Svenska Mooskulturföreningens tidskrift 1893. 118—52; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 152—61. März.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Gramont, *Funkenspektren einiger Mineralien.* Manche Mineralien, wie Zinkblende und Pyrit, sind hinreichend gute Leiter der Elektrizität, so dafs man leicht zwischen ihnen den Funken einer Induktionsmaschine überspringen lassen kann. Vf. hat die Spektren dieser Funken beobachtet u. beschreibt die charakteristischsten Linien, die er gesehen. Die Unters. erstreckte sich wesentlich auf Sulfide und auf einige Metalle. (C. r. **118**. 591—94. [12/3.*].) SACHSSE.

P. Jannasch und **James Locke**, *Über die chemische Zusammensetzung des Axinits von Bourg d'Oisans in der Dauphiné.* Die Vff. geben eine ausführliche Darlegung der bei der Analyse befolgten Methoden; dieselbe macht den Eindruck, als sei hier thatsächlich an Genauigkeit und Sorgfalt das denkbar Mögliche geleistet worden. Das Hauptaugenmerk wurde auf eine sichere Bestimmung des Wasser-, Borsäure-, Eisenoxydul- und Mangangehaltes, sowie auf die Feststellung der in den Axiniten nie fehlenden geringen Alkalimenge gerichtet. Die beiden Analysen ergaben im Mittel folgende Werte:

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
42,88	6,02	18,24	0,62	7,10	1,06	19,89	2,23	0,11	0,36	2,14	100,65.

Betrachtet man nach dem Vorgange von RAMMELSBERG den Bor- u. Aluminiumgehalt als eine isomorphe Mischung, so ergiebt sich das folgende Verhältnis der den Axinit bildenden Elemente:

$$Si : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$2{,}83 : 2{,}13 : 2{,}08 : 1 : 11{,}44,$$

welche Proportion der empirischen Formel:

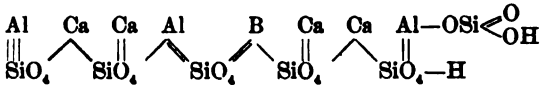
$$Si_6O_{22}R^{III}_4R^{II}_4R^{I}_2 = Si_6O_{22}(AlB)_4(Ca^{Fe,\,Mn,\,Mg})_4H_2$$

entspricht. Nach der Formel von WHITEFIELD, die sich auf eine Analyse desselben Materiales gründet, wird das Boräquivalent als Einheit genommen, und der Axinit erscheint als ein Orthosilikat, welches die einwertige Gruppe (BO) enthält:

$$(SiO_4)_5(AlFe)_3(BO)(Ca\cdots)_4H_2.$$

Diese Formel bedingt aber ein konstantes Verhältnis zwischen Bor und den anderen dreiwertigen Elementen, welches jedoch in den verschiedenen analytischen Resultaten keineswegs klar zu Tage tritt. Nach der Formel der Vff. ist der Axinit eine intermediäre Verb. von Ortho- u. Metasilikat; denkt man sich, wie es CLARKE beim Nephelin thut, die Metakieselsäuregruppe in der Form des einwertigen Komplexes $NaSiO_3$ eingelagert, so kann man die Formel schreiben:

$$(SiO_4)_5(AlB)_3(AlSiO_3H)(Ca\cdots)_4H \text{ oder:}$$



In der Metakieselsäuregruppe ist dann der Wasserstoff teilweise durch die Alkalimetalle vertreten; in der Orthokieselsäure sind Bor und Aluminium isomorph, und das zweiwertige Ca wird zum Teil durch Fe, Mn und Mg ersetzt. (Z. anorg. Ch. **6**. 57—71. 21/2. [2/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Paul Jannasch und **James Locke**, *Chemische Untersuchung des Topases.* (Vorläufige Mitteilung.) Diese vorläufige Mitteilung beschäftigt sich mit der Bestimmung des Wassers im Topas. Das Prinzip der hierzu angewandten Methode beruht darauf, dafs man das Mineral mit reinem Bleioxyd zusammenschmilzt, wodurch es äufserst leicht aufgeschlossen wird, und sodann das in Freiheit gesetzte W. in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt. Zur Ausführung des Verf. wird ein Kugelrohr *a e* (Fig. 76) aus Kaliglas benutzt, in dessen Kugel *b* sich ca. 6-mal soviel

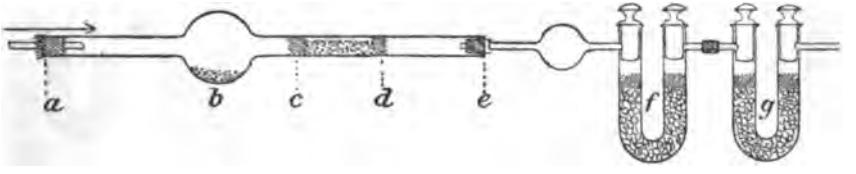


Fig. 76.

Bleioxyd, wie die zur Analyse genommene Substanzmenge (0,5—0,6 g) befindet, und dessen dem Chlorcalcium zunächst liegender Rohrteil ebenfalls eine Schicht Bleioxyd, *cd*, enthält. Die Substanz wird in der Kugel mit dem Oxyd innig gemischt u. dann im trockenen Luftstrom allmählich erhitzt. Die bei diesen Oxydationen zu beobachtenden Kautelen beziehen sich auf die absolute Trockenheit des App. u. des Bleioxyds, sowie auf die vollkommene Reinheit des letzteren. Das im Topas enthaltene Fluor bleibt vollständig bei der Bleischmelze zurück. Die Menge des W. scheint in den verschiedenen Vorkommen des Minerals ziemlich zu variieren, erwies sich aber in vielen Krystallen desselben Fundortes konstant.

Resultate der Wasserbestimmung in Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.
1.	0,79	1,05	1,27	2,82
2.	0,88	0,99	1,28	2,60
3.	0,74	—	—	2,66
Mittel	0,80	1,02	1,28	2,69.

I. Topas aus San Luis in Mexico, farblose und gelbbraune, klare Krystalle von Mittelgröfse. II. Grofse, wasserhelle Krystalle vom Ilmengebirge. III. Kleine, klare, hellfarbige Krystalle von Schneckenstein. IV. Topas aus Capao da Lana in Brasilien, ein klarer, rotgelber Einzelkrystall von über 20 g Schwere.

Das Bleioxyd hat sich als ein ausgezeichnetes Aufschliefsungsmittel für so widerstandsfähige Mineralien wie der Topas bewährt. Ausführliche Analysen sollen folgen. (Z. anorg. Ch. **6**. 168—73. 30/3. [7/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Matteo Spica, *Analyse eines molybdänhaltigen Gesteins.* Das betreffende Gestein stammte aus der metallreichen Umgegend von Stilo in Calabrien und bestand aus einem Quarzfels mit zahlreichen metallführenden Einschlüssen. Unter denselben wies Vf. namentlich nach: Molybdänglanz, ein Urantrimolybdat, $Ur_2O_3.3MoO_3$, und ein Ferrotetramolybdat, $FeO.4MoO_3.8H_2O$. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 97—111. 15/3. Palermo.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

P. Jannasch und **James Locke**, *Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen.* (Nachträgliche Mitteilung.) Eine kleine Abänderung des Seite 839 erwähnten Apparates zur Wasserbestimmung im Topas gestattet, das Wasser auf einfache und genaue Weise in hygroskopischen Körpern zu bestimmen. Der Schenkel *ab* (siehe Figur 77) des dreifach gebogenen und in der Mitte teilweise aufgeblasenen Substanzrohres aus Kaliglas hat eine Länge von 6 cm bei einer Weite von 1,2 cm im Lichten, während *cd* 2 cm lang ist. Der Inhalt des Gefäßes *A* beträgt 25 ccm.

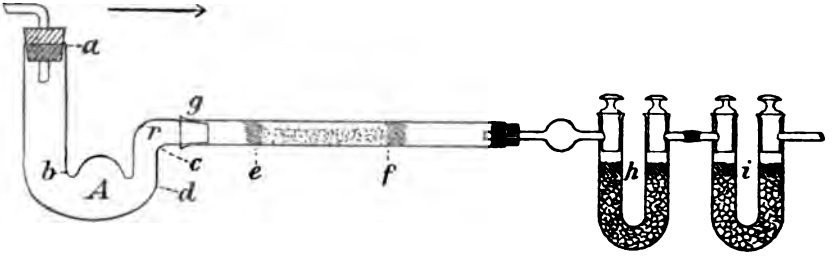


Fig. 77.

Bei *g* ist das Rohr *r* luftdicht eingeschliffen. Zwischen *e* und *f* liegt eine 5 cm lange Schicht Bleioxyd, durch Glaswolle auf beiden Seiten zusammengehalten. Nachdem alle Feuchtigkeit aus dem im Ansatzrohr befindlichen Bleioxyd in einem trockenen Luftstrome ausgetrieben ist, wird die Substanz schnell in das gewogene Gefäß *A* gebracht, welches verschlossen und wieder gewogen wird, worauf man durch dasselbe einen trockenen Luftstrom leitet und von 5 zu 5 Minuten die Wägung kontrolliert bis zur Gewichtskonstanz. Die Substanz wird nun mit der sechsfachen Menge frisch getrockneten Bleioxyds gemischt und das Gefäß *A* rasch mit den bereit stehenden Apparatenteilen in Verb. gebracht, worauf man das gebundene W. durch Erhitzen im Luftstrome mittels einer höchstens zollhohen Flamme austreibt. (Z. Anorg. Ch. **6**. 174—75. 30/3. [7/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

James Leicester, *Neue Apparatenformen für organische Analysen.* Die vom Vf. angewandten Waschflaschen und Röhren zum Reinigen und Absorbieren von Gasen zeigen keinen wesentlichen Unterschied von den längst bekannten Apparaten. (Cem. News **69**. 130. 16/3.) BODLÄNDER.

G. G. Pond, *Über einen Apparat zur raschen Bestimmung von brennbaren Gasen.* Der von THOMAS SHAW in Philadelphia erfundene Apparat gestattet eine rasche und genaue Analyse der Bergwerksluft, zumal auf explosive Gase, die bisher nur mit DAVY's Sicherheitslampe im Betriebe angezeigt wurden. Der Apparat besteht im wesentlichen aus zwei Pumpen. Die eine, große Pumpe ist feststehend und pumpt immer dieselbe Quantität, die andere, kleine Pumpe ist beweglich und kann auf einer graduierten Skala so gestellt werden, daß sie jede beliebige Prozentmenge saugen und drücken kann. Ferner arbeitet die größere Pumpe gewöhnlich auf Luft, und zwar entweder auf reine atmosphärische Luft oder auf Luft, die mehr oder weniger brennbares Gas enthält, während die kleine Pumpe stets auf Gas arbeitet, das als normales Maß dient (H, CH_4, Leuchtgas etc.). Der Apparat liefert ganz nach Belieben eine Mischung von Luft mit 2, 3, 5, 10% Gas (meist Leuchtgas), berechnet auf 100% fertiger Mischung. Zur Erreichung dieser Anzeigen ist die Gra-

duierung des Hebels auf einer Kurve derart ausgearbeitet worden, daſs, wenn P den Inhalt der groſsen Pumpe ausdrückt u. p den Inhalt der kleinen Pumpe bezeichnet, für n% folgende Gleichung besteht: $p = \frac{Pn}{100-n}$, und da der Inhalt der groſsen Pumpe stets 800 ccm ist, so muſs der Inhalt der Gaspumpe bei 5% $\frac{800 \times 5}{95} =$ 42,1 ccm sein. Der App. funktioniert genau entsprechend der erwähnten Gleichung. Durch Drehen einer Kurbel gelangt das Gas zunächst durch ein automatisches Ventil und eine Mischungsvorrichtung, dann, je nach Wunsch, durch Drehen eines Handventils, in einen Probier- oder in einen Explosionscylinder. In letzterem kommt das Gemisch in die Nähe einer Flamme, durch welche es eventuell explodiert. Ist die Explosion stark genug, so wird ein loser, am Ende des Cylinders befindlicher Stempel plötzlich gegen eine Glocke gestoſsen, und man hört ein Signal.

Mischt man Luft mit wechselnden Mengen Leuchtgas, so findet man, daſs von 8% und darunter die Glocke nicht mehr läutet. Dieser Punkt (8%) wird als normal angenommen. Die zu untersuchende Grubenluft wird mittels einer Saug- u. Druckpumpe in Gummibeuteln aufgefangen u. mit der groſsen Pumpe verbunden, während die kleine Pumpe Leuchtgas pumpt. Ist diese Pumpe auf 7,9% gestellt, und ergiebt der Vers. jetzt eine Explosion, so muſs das unters. Gasgemisch brennbares Gas enthalten. Ermittelt man durch einen zweiten Vers. nun den Punkt, wo das Gemenge nicht mehr explodiert, z. B. bei 5,3%, so muſs die Grubenluft 8—5,3% = 2,7% brennbares Gas enthalten haben.

Der Apparat erlaubt nicht nur die Bestimmung der explodierbaren Anteile der Grubenluft, sondern gestattet auch die rasche und genaue Darst. jeder beliebigen Mischung von Gasen. Zur Berechnung dient wieder erstens die Einstellung der kleineren (Gas-)Pumpe auf eine bestimmte Marke u. die Bestimmung der Explosionsgrenze eines zu untersuchenden Gasgemisches. Der Fehler der Bestimmung beträgt nur $^1/_{10}$%. Dadurch wird der Apparat sehr geeignet zur exakten Prüfung der Davy'schen Sicherheitslampen auf ihre Brauchbarkeit. (Bezugsquelle des Apparates: Max Kähler und Martini, Berlin W.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 692—96. Berlin.)

Hefelmann.

Harry Snyder, *Bemerkungen über die Methode von Grandeau zur Bestimmung des Humus in Böden.* Statt die Böden auf dem Filter mit Ammoniak auszuziehen, zieht es der Vf. wegen der Zeitersparung und vollständigeren Erschöpfung vor, den mit Säure behandelten Boden in geschlossenen Gefäſsen mit Ammoniak zu schütteln, dann stehen zu lassen, die klare Fl. durch ein Filter abzugieſsen und dies so oft zu wiederholen, bis die ammoniakalische Fl. farblos ist. Die so erhaltenen Zahlen für den Humus sind gröſser als die nach der ursprünglichen Methode von Grandeau. Die Zahlen geben wertvolle Aufschlüsse über die Fruchtbarkeit des Bodens. Zu berücksichtigen ist aber, daſs viele organische Substanzen, welche gleichfalls von groſsem landwirtschaftlichen Wert sind, nicht mit bestimmt werden, und daſs die durch die Säure ausgezogene Phosphorsäure gleichfalls für den Ammoniakextrakt verloren geht. Zahlreiche Unterss. von jungfräulichen und ohne Benutzung von Düngemitteln bebauten Böden ergaben ein ziemlich konstantes Verhältnis von ca. 12 zwischen dem Humus und dem Gesamtstickstoff. Dagegen besteht kein festes Verhältnis zwischen der gesamten organischen Substanz und dem Humus. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 210—13. März.)

Bodländer.

Martin Krüger, *Über die Bestimmung des Stickstoffes in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der Kjehldahl'schen Methode.* Nach F. W. Dafert lassen sich die N-haltigen Körper betr. einer allgemeinen Anwendbarkeit des Kjeldahl'schen Verfahrens in zwei Gruppen teilen: 1. in solche, die ohne Reduktion unters.

werden können: wie Amine, NH_4-Verbb., Pyridin- und Chinolinverbb., Alkaloide, Bitterstoffe, Eiweifskörper und verwandte Substanzen; 2. in solche, die einer Vorbereitung bedürfen, wie Nitro-, Nitroso-, Azo-, Amidoazo-, Hydrazinverbb., Verbb. von N_2O_5, N_2O_3, d. h. alle die Verbb., bei denen N mit O oder mit einem zweiten Atom N verbunden sind. Vf. hat eine Modifikation des KJELDAHL'schen Verfahrens für die erste Gruppe DAFERT's ausgearbeitet, welche erstens gestattet, die organischen Substanzen in kürzester Zeit zu zersetzen, und zweitens ein sicheres Mittel an die Hand giebt, die Beendigung der Oxydation zu erkennen. Man l. 0,2—0,8 g Substanz in 20 ccm konz. H_2SO_4 u. setzt nach dem Erkalten $K_2Cr_2O_7$ in Mengen von je 0,5 g zu, bis die CO_2-Entwicklung aufhört. Findet in der Kälte keine CO_2-Entwicklung statt, so setzt man 1,5—5 g $K_2Cr_2O_7$ auf einmal zu und erwärmt im Wasserbade, bis alle CO_2-Entw. aufgehört hat, und erwärmt dann noch 10 Min. über kleiner direkter Flamme. (Das Verf. Vf.'s ist schon wiederholt versucht worden; Ref. empfand es stets als einen Übelstand, dafs bei der Analyse unbekannter organischer Stoffe sich weder die Menge des $K_2Cr_2O_4$ sicher vorausberechnen läfst, noch der Endpunkt so sicher erkennen läfst wie bei Benutzung von Hg als Oxydationsmittel. D. Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 609—13. Berlin. Chem. Lab. d. phys. Inst.) HEFELMANN.

Augustus H. Gill, *Über die Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser II.* (Forts. zu S. 696.) Die Bestimmung der Nitrate durch Reduktion zu Ammoniak ist sehr umständlich und mit vielen Fehlerquellen behaftet. Beim Vergleich der Nitratbestimmung durch Reduktion mit Aluminium mit derjenigen durch die Rk. mit Phenoldisulfosäure zeigte sich, dafs erstere auch in Ggw. von Chlor niedrigere Resultate giebt, und dafs doppelte Bestimmungen nach dieser Methode keine übereinstimmenden Zahlen liefern. Ähnliches gilt für andere Reduktionsmethoden, und der Vf. glaubt, dafs die Aufsuchung stark gefärbter organischer Nitroverbb. zur Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser mehr Aussicht auf Erfolg bietet, als irgendwelche Modifikationen der Reduktionsmethoden. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 193 bis 197. März.) BODLÄNDER.

A. Wolkowicz, *Zur Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden.* Vf. empfiehlt, für den in der Überschrift bezeichneten Zweck bei der in bekannter Weise im FRESENIUS'schen Apparate auszuführenden CO_2-Bestimmung einen Überschufs einer 20%igen Kupferchloridlsg. in das Zersetzungskölbchen hineinzubringen, wodurch die in der Substanz vorhandenen Sulfide als in Salzsäure unl. CuS niedergeschlagen werden. Kupfersulfat eignet sich weniger, weil bei der Anwesenheit alkalischer Erdmetalle die schwer l. Sulfate ausfallen und die Einw. der Salzsäure behindern. Die Anwendung dieser Modifikation bei der Analyse von Schlackencementen ergab befriedigende Resultate. (Z. angew. Ch. 1894. 165. Zürich. Lab. d. eidgen. Anst. zur Prüfung v. Baumat.) MEYER.

Ed. Schär, *Zur Geschichte des Mayer'schen Alkaloidreagens (Kaliumjodhydrargyrat.* MAYER's Reagens, eine Lsg. von Quecksilberkaliumjodid, ist seit 50 Jahren von DELFF's, v. PLANTA, DUFLOS, DRAGENDORFF, GROVES, VALSER u. a. als Gruppenreagens und Fällungsmittel für Alkaloide empfohlen worden. Wie bekannt (vergl. TANRET S. 109. 111) besitzen die von den verschiedenen Autoren benutzten Lsgg. keine gleiche Zus. Vf. geht an der Hand der historischen Kritik der Frage nach, ob das MAYER'sche Reagens den Autornamen beanspruchen dürfe, oder ob es nicht korrekter WINCKLER's Reagens benannt werden müsse. F. L. WINCKLER hat 1830 zuerst Verbb. besprochen, die durch Einw. einer Lsg. des Kaliumqueckailberjodids auf Alkaloidsalze, salzsaures Chinin, entstehen, dagegen weder analoge Verbb. der übrigen offizinellen Alkaloide oder anderer Pflanzenbasen berücksichtigt, noch auch genannte Reagenslösung als allgemeines Reagens in Vorschlag gebracht. Erst VALSER und F. F. MAYER haben Lsgg. von bestimmtem, konstantem Gehalte vor-

geschrieben, die, zumal die MAYER'sche Lg., von den Pharmakopöen übernommen worden sind. Wenn auch einzelne Angaben MAYER's später berichtigt werden mußten, so bleibt doch die Autorbezeichnung „MAYER's" Reagens für die Lg. von 13,546 g $HgCl_2$ u. 49,8 g KJ in 1000 ccm W. als zu Recht bestehen. (Z. Österr. Apoth.-Ver. **32**. 133—40. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFFMANN.

Odo Bujwid, *Indol als Reagens auf Nitrite.* Indol giebt in schwach salzsaurer Lg. mit Nitriten eine schöne rote Färbung, welche während einiger Minuten noch an Stärke zunimmt. Es eignet sich diese Rk. auch zu kolorimetrischen Bestimmungen. (Chem.-Ztg. **18**. 364. 14/3.) MUHLERT.

K. P. Mac Elroy, *Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln.* Bei der Trennung der Salicylsäure für den Nachweis mit Eisenchlorid durch Dest. mit Wasserdampf geht in die ersten Fraktionen des Destillates keine Salicylsäure über, sondern diese reichert sich in den letzten Fraktionen an. Im Laboratorium des U. S. Departement of Agric. werden für den Nachweis der Salicylsäure im Wein 210 ccm mit 10 ccm verd. Schwefelsäure gemischt und destilliert. Das erste Destillat von 50 ccm wird nicht berücksichtigt, in den beiden folgenden wird die Salicylsäure kolorimetrisch bestimmt, und die gefundene Menge wird mit 8 multipliziert. Bei der Unters. von Fruchtkonserven ist zu berücksichtigen, daß die holzigen Bestandteile der Früchte die Salicylsäure aus der Fl. ziehen und so fest zurückhalten, daß bei der Dest. nichts übergeht. Es wurde ein Teil des Inhaltes der Büchsen getrocknet u. mit Ä. ausgezogen, u. der nach Verdunstung der äth. Lg. bleibende Rückstand wurde mit W. destilliert und das Destillat geprüft. Es zeigte sich, daß manche Proben, die bei einfacher Dest. keine Rk. auf Salicylsäure gaben, deutlich reagierten, wenn die getrocknete Substanz mit Ä. ausgezogen wurde. Auch das Ausschütteln der zu untersuchenden Fll. mit Ä. giebt zuweilen die Möglichkeit, Salicylsäure nachzuweisen, wo die einfache Dest. versagt. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 198—203.) BODLÄNDER.

J. Carter Bell, *Notiz über die Bestimmung der Feuchtigkeit im Holzschliff.* Wird die Feuchtigkeitsbestimmung durch Trocknung an der Luft bei Zimmertemperatur ausgeführt, so erhält man Zahlen, die in einem Falle von 54,5—61,8 schwanken, während Trocknung bei 100° C. einen durchschnittlichen Wassergehalt von 66,77% ergab mit geringen Schwankungen der Einzelresultate. Es wäre wünschenswert, daß einheitliche Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit vereinbart werden, wobei man am besten Trocknung bei 100° vorschreibt und einen gewissen Prozentsatz für den Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur in Abzug bringt. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 117—18. Manchester. Section. [2/2.*].) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond und **L. Kidgell Boseley**, *Leffmann-Beam's Methode zur Milchfettbestimmung.* III. (Vgl. I. Teil **92**. II. 635; II. Teil **93**. I. 1094.) Früher (**92**. II. 635) hatte RICHMOND angenommen, daß die Differenzen in den Resultaten von LEFFMANN-BEAM, HEHNER und ihm auf die verschiedene Konzentration und Menge der zugesetzten H_2SO_4 und auf eine verschiedene Beschaffenheit des Amylalkohols zurückzuführen seien. In der That zeigte sich, daß diese Annahme berechtigt war. Es empfiehlt sich deshalb, auf einmal große Mengen von beiden Reagenzien darzustellen, und durch einige Vorversuche den Korrektionswert für die Reagenzien, in Prozenten Fett ausgedrückt, zu ermitteln. Weiterhin ist es rätlich, stets eine gleich konz. H_2SO_4 (am besten 94,96%ig.) zu verwenden. Zur Bestimmung des H_2SO_4-Gehaltes der Säure führt man diese am besten in das NH_4-Salz über, trocknet dieses bei 110° und wägt es. In heißer Jahreszeit ist es vorteilhaft, Milch und Säure entweder vorher abzukühlen, oder die Säure nach und nach in Mengen von 2 ccm zuzufügen, und nach jedem Zusatz umzuschütteln; event. kann man auch schwächere Säure verwenden. Das Gemisch wird gefahrlos $^1/_2$—$^3/_4$ Min. lang bei

einer Geschwindigkeit von 1200—1500 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert, bei längerer Schleuderdauer kann die Geschwindigkeit geringer sein. Zur Kalibrierung der Schleudergefäfse bedient man sich der Resultate der ADAMS'schen oder einer anderen zuverlässigen Methode. — Die Resultate sind bis auf 0,15%, meist bis auf 0,10% genau. Mit einer 6-Flaschen-Maschine lassen sich in einer Stunde 30 bis 50 Fettbestimmungen ausführen. Laien ist die Ausführung des Verfahrens nicht anzuvertrauen. — Zum Schlusse weisen Vff. noch auf die bekannte Thatsache hin, dafs man aus D. der Milch und ihrem Fettgehalt nur dann zuverlässig die Trockensubstanz berechnen kann, wenn die Bestimmung von D. wenigstens 12 Stdn. nach dem Melken geschieht (oder nach 4—6-stündigem Abkühlen der Milch auf wenige Grade über 0°. D. Ref.). (Analyst. **19**. 72—68. [6/12.* 93. London.].) HEFELM.

H. Timpe, *Über die Soxhlet'sche aräometrische Fettbestimmungsmethode.* Die Grundlage von SOXHLET's aräometrischem Verf. wird einer eingehenden kritischen Prüfung unterworfen. Da bei 17,5° 35 Teile Ä., 1 Teil W. und 12 Teile W. 1 Teil Ä. l., so ist die Menge des wasserhaltigen Ä.:

$$X = \frac{432 \cdot Ä. - 36\ W.}{419} \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin W. die Menge des W., Ä. die Menge des absoluten Ä. bezeichnet. Nimmt man nach SOXHLET 60 ccm wasserhaltigen Ä. vom $D^{17,5}$. 0,7211, so hat man darin 1,2 g W. und 42,06 g absoluten Ä., ferner in 10 ccm der zuzusetzenden KOH-Lsg. rund 8,7 g W. und endlich in 200 ccm Milch (mit durchschnittlich 12% Trockensubstanz) 181,2 g W., im ganzen also 191,1 g W. und 42,06 g absoluten Ä. zur Verfügung. Nach dem Schütteln berechnen sich Gleichung 1 zufolge 26,95 g oder 37,37 ccm Ä. als verfügbar zur Lsg. des Milchfettes. Diese Menge an disponiblem Ä. wird begreiflich geringer durch jeden unzulässigen Wasserzusatz, und das Resultat der Bestimmung dadurch erhöht. Will man daher genanntes Verf. auf Milch mit aufsergewöhnlich hohem oder niedrigem Trockensubstanzgehalt anwenden, so ist es unbedingt erforderlich, den Wassergehalt der Milch in Betracht zu ziehen. Der Wassergehalt läfst sich aber hinreichend genau nach FLEISCHMANN's Formel berechnen und stellt sich somit als eine Funktion von D. der Milch (s) und D. der Ätherfettlsg. (S) dar, und somit ist auch W. (in Gleichung 1) eine Funktion dieser beiden Werte. Wendet man jetzt stets die gleiche Menge Ä. an, so ist in Gleichung 1 Ä. konstant und die resultierende Menge des wasserhaltigen Ä. (X) ebenfalls eine Funktion von s und S.

Unter der Voraussetzung, dafs beim Lösen von Fett in Ä. keine Volumänderungen eintreten, läfst sich aus der Menge des Ä., D. der Ätherfettlsg. und unter Zugrundelegung einer konstanten D. des Fettes die Prozentmenge Y des letzteren wie folgt berechnen:

$$Y = \frac{X(S - 0{,}7211)\ 0{,}93}{0{,}7211\ (0{,}93 - S)\frac{vs}{100}} \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

worin X die nach Gleichung 1 berechnete Menge des Ä., S D. der Ätherfettlösung, v das angewandte Vol. der Milch, s D. der Milch, sowie 0,7211 und 0,93 die DD. des wasserhaltigen Ä. und des Butterfettes bei 17,5° bezeichnen. Da nun X eine Funktion von S und s ist, so kann man Formel (2) schreiben:

$$Y = \frac{f(Ss)(S - 0{,}7211)\ 0{,}93}{0{,}7211\ (0{,}93 - S)\frac{vs}{100}}.$$

Es ist also der prozentische Fettgehalt der Milch nur abhängig von D. der Milch u. D. der Ätherfettlsg., u. es wird sich eine Tabelle berechnen lassen, mittels der man aus genannten zwei Werten den wahren Fettgehalt genau ablesen kann.

Der prozentische Fettgehalt der Milch mufs sich aber aus Formel 1 und 2 berechnen lassen, gleichgültig, welche Mengen Milch, und welche Mengen Ä. man verwendet, so dafs man sich an die von SOXHLET vorgeschriebenen Mengenverhältnisse nicht zu binden braucht. Vf. verwendete nun zum Vergleich mit der SOXHLET'schen Methode statt 200 ccm Milch, 10 ccm KOH-Lsg. u. 60 ccm wasserhaltigen Ä., häufig 10 ccm KOH-Lsg. und 100 ccm oder 50 ccm Milch und ergänzte diese mit W. auf 200 ccm und nahm statt 60 ccm oft 50 ccm Ä. Die nach den Formeln 1 und 2 berechneten Werte stimmten unter sich meist bis auf 0,05% überein, waren jedoch stets um 0,1—0,28% niedriger, als SOXHLET's Werte, bei Jerseykuhmilch sogar um 0,6% niedriger. Vielleicht wird ein besonders leicht verseifbarer Anteil des Butterfettes durch die konz. KOH-Lsg. zers., und die gebildete Seife, die in Ä. unl. ist, dem Nachweis entzogen. Scheinbar steht die Differenz zwischen den berechneten Werten u. den SOXHLET'schen Werten zu dem Fettgehalt in bestimmtem Verhältnis:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Berechneter Fettgehalt	0,77	2,07	2,23	2,30	2,53	2,56
Fettgehalt nach SOXHLET	0,87	2,19	2,37	2,57	2,71	2,72
Differenz	0,10	0,12	0,14	(0,27)	0,18	0,16

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Berechneter Fettgehalt	2,73	2,72	2,92	3,16	6,60
Fettgehalt nach SOXHLET	2,98	2,93	3,18	3,38	7,20
Differenz	(0,25)	0,21	(0,26)	0,22	(0,60)

Bei den eingeklammerten Zahlen sind 100 ccm Milch auf 200 ccm verd. worden, wodurch die SOXHLET'schen Werte zu hoch ausfallen.

Vielleicht entsprechen SOXHLET's Werte der Wirklichkeit, u. KLEIN's um 0,11 bis 0,15% höhere Werte nach ADAMS' Verfahren sind möglicherweise auf eine Oxydation des Oleïns in dem fein verteilten Zustande beim Trocknen der Papierspiralen zurückzuführen.

Die Modifikation Vfs. des SOXHLET'schen aräometrischen Verfahrens ist erstens wichtig, weil sie erlaubt, bereits in 50 ccm Milch aräometrisch ein zuverlässiges Resultat zu erzielen, und zweitens, weil der äufserst lästige Übelstand der oft schwer sich vollziehenden Abscheidung der Ätherfettlsg. hierbei ganz fortfällt. Verd. man 100 ccm Milch auf 200 ccm und verdoppelt das der SOXHLET'schen Tabelle entnommene Resultat, so fällt der Fettgehalt durchschnittlich, wie bereits hervorgehoben, um 0,10% zu hoch aus. Das Verf. ist auch für Sahne anwendbar.

Vf. schlägt auf Grund seiner Verss. vor, SOXHLET's Verf. dahin abzuändern, dafs zur Ausführung desselben nur 50 ccm Milch mit 150 ccm W. verd., eventuell auch der Einfachheit halber statt 60 ccm nur 50 ccm Ä. angewendet werden. (Chem.-Ztg. **18**. 392—94. Leipzig. Landw. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Marcell Karcz, *Bestimmung des krystallisierten Zuckers im Rohzucker und in Nachprodukten.* Der Gehalt an krystallisiertem Zucker ist der einzige richtige Wertmesser eines Rohzuckers, und man kann nur auf Grund der Bestimmung dieses Gehaltes voraussehen, welche Ausbeute beim Raffinationsprozesse ein Rohzucker, resp. ein Nachprod. liefern wird. Nach dem Verfahren des Vfs. geschieht die Bestimmung des krystallisierten Zuckers durch Auswaschen mit einer Fl., die den an den Krystallen haftenden Sirup vollständig aufnimmt und den krystallisierten Zucker zurückläfst. Die Substanz ist wasserfreies, krystallisiertes Glycerin. Man wägt 30 bis 50 g Rohzucker oder Nachprodukte ab und mischt diese Menge mit genau der-

selben Menge Glycerin mit einem Glasstab in einer Schale gut durch. Hierauf stellt man die Schale in einen mit Chlorcalcium versehenen Schrank und rührt von Zeit zu Zeit um. Die Zeit, welche nötig ist, den Sirup auszuwaschen, kann nicht bestimmt werden, denn jede Gattung Rohzucker wäscht sich anders aus. Sobald das Glycerin den an den Krystallen haftenden Sirup aufgelöst hat, bringt man die M. auf einen mit trockener Watte ausgefüllten Trichter, der einen mit einem Chlorcalciumrohre versehenen Deckel hat, und filtriert mit einer Wasserstrahlluftpumpe. Das abtropfende Glycerin enthält nur den anhaftenden Sirup, die ausgewaschenen Krystalle bleiben auf dem Filter. Von dem abtropfenden Glycerin wird dann ein Normalgewicht abgewogen und mit Zugabe von einigen Tropfen Bleiessig polarisiert. Die abgelesenen Grade am Polarimeter geben den Zuckergehalt des den Krystallen anhaftenden Sirups an. Wird die gefundene Zahl von der Gesamtpolarisation abgezogen, so ergiebt sich die Menge an krystallisiertem Zucker.

Ganz auf dieselbe Weise können auch Nachprodukte ausgewaschen werden, nur dafs man 30—50 g Nachprodukte mit der doppelten Menge Glycerin zusammenmischt, was übrigens auch bei trockenen Rohzuckern anzuraten ist. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **23**. 21—24. 24/3.) SACHSSE.

Alide Grutterink, *Esbach's Methode der quantitativen Eiweifsbestimmung.* Die Methode ESBACH's, den Harn auf D. 1,006—1,008 zu verdünnen, mit einer Lsg. von 10 Tln. Pikrinsäure und 20 Tln. Citronensäure in 1000 Tln. W. zu versetzen und nach 24 Stunden das Volum des Nd. abzulesen, ist nach einer grofsen Reihe von Verss. des Vfs. durchaus unzuverlässig, auch dann, wenn die Bestimmung immer bei derselben Temperatur und unter Einhaltung derselben Bedingungen ausgeführt wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 75—78. März.) MUHLERT.

M. Delbrück, *Die physiologische Methode der Eiweifsbestimmung für Würze und Bier und ihre praktische Bedeutung.* Durch die Methode der Schnellgärung kann Vf. die Eiweifsstoffe auf physiologischem Wege bestimmen. Es wird dadurch festgestellt, wieviel von diesem oder jenem Eiweifsstoffe die Hefe aufzunehmen vermag. Zur Ausführung des Vers. wird ein grofses Hefequantum (bis zu 3%) in einer bestimmten Partie Würze ausgesäet, durch einen sehr starken Luftstrom die Entw. der Hefe befördert und durch hohe Temperatur die Vergärung schnell eingeleitet. Unter diesen Umständen läfst es sich erreichen, dafs in günstigen Fällen in 5, in ungünstigen Fällen in 9 Stunden sämtliches für die Hefe verdauliches Eiweifs aus der Bierwürze herausgeholt ist. Der Vf. drückt dieses Resultat mit den Worten aus: In der betreffenden Bierwürze ist so und soviel als Nährstoff für die Hefe verwendbares und so und soviel nicht verwendbares Eiweifs vorhanden.

In Gemeinschaft mit HANNOW stellte Vf. Verss. an, die sich auf verschiedene Maischmethoden erstreckten. Die Resultate ergaben, dafs das Vorwärmen der Maische bei 42—44° eine erhebliche Menge von Eiweifs zur Lsg. bringt. Hieran anschliefsend, warf Vf. die Frage auf, ob diese vermehrte Lsg. von Eiweifs geeignet sei, die Hefe zu ernähren. Die Verss. ergaben, dafs das Mehr von Eiweifs, das zur Lsg. gebracht wurde, Hefennahrstoff war. Werden alle verdaulichen Eiweifsstoffe bei der Gärung herausgenommen, so mufs das Bier haltbar sein, da sich neue Hefe nur entwickeln kann, wenn sie noch Nährstoffe findet. Die Verss. ergaben die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Bleibt z. B. bei der Gärung Zucker im Biere, so wird es sehr leicht trübe werden, ist aber die Gärung so verlaufen, dafs zugleich auch noch verdauliches Eiweifs vorhanden ist, dann ist das Bier nicht zu halten. (Wochenschr. f. Brauerei 1893. Nr. 30; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 190—91. März.) SACHSSE.

R. Huguet, *Konservierung von Urinen.* Die alkal. Gärung frischer Harne vollzieht sich mit sehr grofser Schnelligkeit, so dafs es unmöglich wird, ihre Acidität, worauf einige Kliniker sehr grofsen Wert legen, festzustellen. Alle bisher vorgeschlagenen

Konservierungsmittel haben die hier in Frage kommende Konservierung noch nicht in genügender Weise bewirkt. Aromatische Verbb. sind zu wenig löslich, oder sie wirken nicht schnell u. sicher genug oder beeinträchtigen das Resultat der Unterss., z. B die Probe mit Fe_2Cl_6. Chlf. verstellt den Geruch des Urins und beeinträchtigt die Rk. der FEHLING'schen Lsg., seine Wirkung ist auch nicht kräftig genug. Unter den vom Vf. geprüften Konservierungsmitteln hatte sich das Quecksilberjodid (0,01 g mit 0,2 g Jodkalium auf 250 ccm Urin), darauf das Sublimat (0,2 : 250), weniger das Ammoniumfluorid (0,5 : 250) und am wenigsten das Chlf. (10 Tropfen) bewährt. Vf. empfiehlt daher, die Urinmenge von 24 Stunden entweder mit 2 ccm einer Lsg. von 10 g $HgCl_2$, 1 g NaCl in 100 ccm W., oder mit der gleichen Menge einer Lsg. von 5 g HgJ_2, 10 g KJ in 100 ccm W., bezw. von 10 g $HgCy_2$ in 100 ccm W. zu versetzen. Diese Mengen erhöhen weder den Chlorgehalt bedeutend, noch bewirken sie bei der Bestimmung der festen Substanzen merkbare Fehler. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 217—20. 1/3.) PROSKAUER.

Thomas B. Stillman, *Die chemische und physikalische Prüfung von Portlandcement.* (Forts. zu **93**. II. 626.) Der Vf. bespricht die Methoden der mechanischen Prüfung von Portlandcement auf Zerreifsfestigkeit und Druckfestigkeit und giebt zahlreiche Zeichnungen der hierfür üblichen Apparate. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 161—73. März.) BODLÄNDER.

F. W. Woll, *Neue Fortschritte in der Analyse von Viehfutterstoffen.* Der Vf. bespricht kurz die seit Aufstellung der Weender Vorschriften durch HENNEBERG in der Analyse der Futterstoffe gemachten Fortschritte. (The Worlds Congress of Chemists. Chicago. [24/8.* 93.]; J. Amer Chem. Soc. **16**. 174—78. März.) BODLÄNDER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Antipyrin.* Das Verf. wird unter Benutzung des Patentes Nr. 26 429 in der Weise ausgeführt, dafs die bei der Einw. von Acetessigester auf eine saure Lsg. von Phenylhydrazin neben dem Phenylmethylpyrazolon entstehende, in Natronlauge unl. Verb. $C_{12}H_{14}N_2O$ mit dem F. 36° durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol und durch Erwärmen des erhaltenen Produktes mit konz. Natronlauge in Antipyrin übergeführt wird. (Patentbl. **15**. 104. DRP. 72 824. 7/6. 93.)

F. Lennard, Ordnance, England, *Apparat zur Destillation, insbesondere von Teer nach Patent Nr. 50 152.* Der in üblicher Weise zunächst als Kühlmittel durch mehrere Kondensatoren gedrückte und hierdurch vorgewärmte Teer wird in geschlossenen, röhrenförmigen Überhitzern so stark erhitzt, dafs er beim Eintritt in einen Skrubber durch einen Dampfstrom von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Letztere sammeln sich in den einzelnen vorhin erwähnten Kondensatoren und fliefsen gesondert in verschiedene Sammelbehälter. Das im Skrubber sich ausscheidende Pech wird ebenfalls von einem Sammelbehälter aufgenommen. Zum Überhitzen des Teeres dienen Öfen, im wesentlichen Sandbäder mit eingelegten Schlangenrohren, die zur besseren Ausnutzung der Wärme mit Rippen versehen sind. Die Kondensatoren sind mit röhrenförmigen Aufsatzstücken ausgestattet, deren Durchgangskanäle gegen einander versetzt sind. (Patentbl. **15**. 189. DRP. 73 116. 3/12. 91.)

J. J. Hood und **A. G. Salamon**, London, *Darstellung von Rhodanverbindungen.* Wie bereits von TSCHERNIAK und GÜNZBURG angegeben, wird Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak in der Wärme behandelt. Da aber hierbei verschiedene Nebenrkk. stattfinden, welche die Ausbeute nur mangelhaft ausfallen lassen, setzt man genanntem Gemisch noch ein Oxydationsmittel (für den Schwefelwasserstoff), wie Mangansuperoxyd hinzu, sowie eine Base, z. B. gelöschten Kalk. Der Prozefs verläuft dann nach der Gleichung:

$$2CS_2 + 2NH_3 + MnO_2 + CaO = Ca(CNS)_2 + MnS + S + 3H_2O.$$

(Patentbl. **15**. 61. DRP. 72 644. 28/2. 92.)

C. F. Claus, London, Hammersmith, Grafsch. Middlesex, *Darstellung von Sulfaten, Aluminaten und Carbonaten des Kaliums und Natriums und zur Gewinnung von Salzsäure und Schwefel.* Das Verfahren bezweckt die Darst. der Carbonate der Alkalimetalle aus den Chloriden, wobei die Sulfate, Sulfide u. Aluminate Zwischenprodukte, und Schwefelwasserstoffgas, Salzsäuregas und Thonerdehydrat Nebenprodukte bilden.

Das Chlorid wird mit Thonerdehydrat gemischt, zu Kugeln, Ziegeln oder dergl. geformt und in einer Reihe von in methodischer Reihenfolge (ringofenähnlich) arbeitenden Öfen oder Kammern der Einw. einer aus Luft, schwefliger Säure und Wasserdampf bestehenden Gasgemisches ausgesetzt. Es bildet sich Sulfat, während Salzsäuregas entweicht. Hierbei ist die Temperatur so zu halten, dafs sie zur Bildung von Thonerdesulfat zu hoch, dagegen zur Austreibung des Hydratwassers aus dem Thonerdehydrat zu niedrig ist. Die Überführung des so erhaltenen, aus Sulfat und Thonerdehydrat bestehenden Gemisches in Alkalialuminat geschieht in einer zweiten, der obigen ähnlich eingerichteten Kammerreihe unter der Einw. heifser reduzierender Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Generatorgas etc.); es entweicht Schwefelwasserstoffgas, welches in bekannter Weise auf Schwefel verarbeitet werden kann.

Wird durch die Reduktion des Sulfats mehr die Bildung von Sulfid, als diejenige von Aluminat beabsichtigt, so ist die zu Anfang des Prozesses dem Chlorid zuzumischende Thonerdehydratmenge so gering zu bemessen, dafs sie gerade hinreichend ist, das Erweichen oder Schmelzen der Reaktionsmasse zu verhindern.

Das erhaltene Alkalialuminat oder Gemisch von Alkalialuminat und Alkalisulfid wird mit kochend heifsem W. ausgelaugt u. die heifse konz. Lsg. in bekennter Weise durch Kohlensäure ersetzt. (Patentbl. **15**. 148. DRP. 72 642. 25/12 91.).

E. Waller und **Ch. A. Sniffin**, New-York, *Darstellung von Bleiweifs.* Das Verfahren des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs die Behandlung mit Kohlensäure unter Druck erfolgt, wodurch eine gröfsere Konzentration der Lösungen ermöglicht wird. (Patentbl. **15**. 107. DRP. 72 888. 24/4. 92.; Zus.-Pat. zu 71 120. 17/12. 91. — C. **94**. I. 365.)

Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz, Bettenhausen-Cassel, *Darstellung der Alkalisalze der Orthobleisäure, bezw. der Metableisäure.* Zur Herstellung der Salze der Ortho- u Metableisäure H_4PbO_4, bezw. H_2PbO_3 erhitzt man 2, bezw. 1 Mol. Alkalicarbonat mit 1 Mol. Bleioxyd und leitet einen starken Luftstrom über das Gemisch. An Stelle des Bleioxyds läfst sich jede Bleiverbindung benutzen, die beim Glühen Bleioxyd liefert. (Patentbl. **15**. 61. DRP. 72 619. 25/11. 92.)

J. W. Sutton, Brisbane, Queensland, *Gewinnung von Gold aus seiner Chloridlösung.* Die Gewinnung von Gold aus seiner Chloridlösung durch Zusatz von Eisenvitriol ist häufig sehr zeitraubend, weil das Gold dabei in so fein verteiltem Zustande ausgeschieden wird, dafs es beim nachherigen Filtrieren zum Teil durchs Filter geht. Dieser Übelstand wird durch Zusatz eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, z. B. Kerosen, vermieden. Das durch das Eisenvitriol gefällte Gold sammelt sich beim Umrühren des Gemisches vollständig in dem Kohlenwasserstoff an, welcher zweckmäfsig mit Borax oder einem Alkali, zwecks leichterer Verteilung desselben, zersetzt wird. Nach der Fällung wird mit Rühren aufgehört; der mit den Goldpartikelchen beladene Kohlenwasserstoff steigt entweder nach oben oder setzt sich auf dem Boden des Gefäfses ab, je nach dem spezifischen Gewichte des verwandten Kohlenwasserstoffes; derselbe wird alsdann von der übrigen Lösung getrennt und filtriert, um das Gold zu erhalten. Es empfiehlt sich, vor dem Filtrieren etwas verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, welche das Alkali neutralisiert und etwa durch letzteres gefälltes Eisen wieder löst. (Patentbl. **15**. 70. DRP. 72 528. 5/1. 93.)

M. Dennstedt, Berlin, *Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen.* Das Aluminium, welches amalgamiert sein kann, wird zunächst in eine Fl., welche dasselbe angreift, z. B. Kalilauge, getaucht und dann sofort, während noch eine dünne Schicht dieser Fl. an ihm haftet, in eine Salzlösung desjenigen Metalles, welches niedergeschlagen werden soll, gebracht. (Patentbl. **15**. 145. DRP. 72 773. 23/3. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 10. April 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 18. 2. Mai.

Apparate.

W. C. Ferguson, *Eine Waschflasche mit komprimierter Luft.* Für grofse Laboratorien empfiehlt sich die Einrichtung einer mit komprimierter Luft beschickten Leitung, durch die das Waschwasser unter starkem, zu regulierendem Druck in die auszuwaschenden Gefäfse und auf die Filter gespritzt wird; hierdurch wird es eher möglich, kleine, fest haftende Reste der Ndd. auf die Filter zu bringen und letztere gut auszuwaschen, während gleichzeitig die persönliche Anstrengung verringert wird. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 148—49. März.) BODLÄNDER.

W. C. Ferguson, *Einrichtung, um eine Reihe von Laboratoriumsdestillationen mit Wasserdampf gleichzeitig ausführen zu können.* An einem mit einer Dampfleitung verbundenen Messingrohre befinden sich mehrere Abzweigungen, an die die Gefäfse zur Destillation im Dampfstrome angeschlossen werden. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 150—51. März.) BODLÄNDER.

A. Stavenhagen, *Zur Gasentwicklung.* Bei der Entwicklung brennbarer Gase, wie z. B. Wasserstoff, empfindet man es als Übelstand, dafs dem Gase Wasserdampf beigemischt ist, welcher sich im Gasleitungsrohre zu Tropfen kondensiert, das Rohr am unteren Ende verschliefst und dadurch ein Zucken, bezw. Verlöschen der Flamme bewirkt. Diesem Übelstande hat man durch schräges Abschneiden des Leitungsrohres abzuhelfen gesucht; bei reichlicher Wasseransammlung versagt aber auch dieses Mittel. Ganz unfehlbar hat sich folgende kleine Vorrichtung erwiesen (s. Fig. 78). Man bläst in das Rohr, etwas vom unteren Ende entfernt, ein Loch, durch welches das Gas zu entweichen vermag, während das sich im unteren Teile ansammelnde W. ohne jede Behinderung abtropft. (Z. angew. Ch. 1894. 165. Berlin. Anorg. Lab. der Königl. Techn. Hochschule.) MEYER.

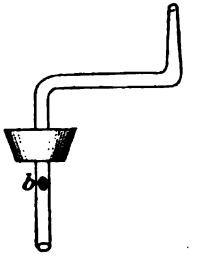


Fig. 78.

Hans Wolf, *Über eine Modifikation des Kipp'schen Apparates.* Der KIPP'sche Apparat wird nach dem FINKENER'schen Prinzip umgeändert, indem man das lange Stielrohr der oberen Kugel 2—3 Finger breit über der Einschnürung, zwischen dem mittleren und unteren Gefäfse absprengt. In diese beiden füllt man durch den seitlichen Tubus so viel Säure, dafs das verkürzte Rohr etwa 5 cm tief in derselben steht. Die oberste Kugel benutzt man als Entwicklungsgefäfs. (Chem.-Ztg. **18**. 486 bis 487. 4/4.) MUHLERT.

F. Anderlini, *Laboratoriumsapparate. Kaliapparate.* Die in Fig. 79—81 dargestellten Apparate sind ohne weiteres verständlich. In dem Apparat Fig. 81 soll der kleine Aufsatz das feste Kali aufnehmen. Dieser Aufsatz läfst sich durch eine Drehung des Glasstopfens schliefsen, so dafs man den ganzen Apparat ohne Anwen-

dung von Stopfen geschlossen wägen kann. Fig. 82 stellt ein Chlorcalciumrohr
Fig. 83 einen Trockenturm dar, der auf demselben Prinzip beruhend nur in grö
Maſsstabe hergestellt ist. Fig. 84 stellt einen Turm dar, durch den man ein
reinigen und trocknen kann. Vf. beschreibt den Apparat ausführlich u. führt d
im Texte Buchstaben ein, die aber in der Figur fehlen. Übrigens ist das Spiel
Apparates auch wohl ohne nähere Beschreibung verständlich und das gleiche
auch von der Kühlschlange Fig. 85 und von dem Sicherheitsrohre Fig. 86. (G
chim. ital. **24**. 150—56. 15/3. Padua.) SACHSSE.

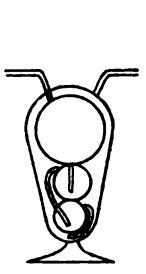


Fig. 79.

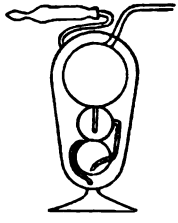


Fig. 80.

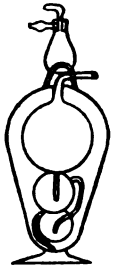


Fig. 81.

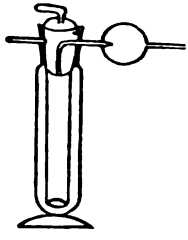


Fig. 82.

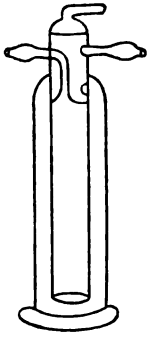


Fig. 83.

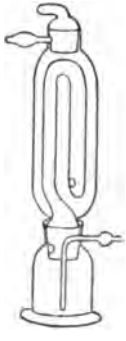


Fig. 84.

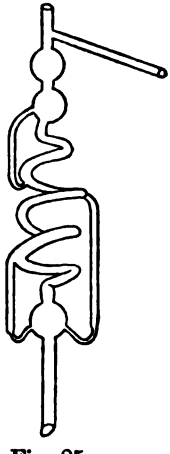


Fig. 85.

Fig. 86.

F. Anderlini, *Apparat zur Destillation im Vakuum.* Die Glocke *A* (Fig.
sitzt auf einer beweglichen Scheibe *a*, die in die feststehende Unterlage *a'* eingel
ist. Diese trägt das Stativ, durch welches oben der hohle Stopfen *B* festgeh
wird, so daſs sich nur die Glocke drehen kann. Der Stopfen *B* und der Hahn
sind gut eingefettet u. bekommen noch einen hydraulischen Verschluſs dadurch, d
die Vertiefung um sie herum mit Öl ausgegossen wird. Mit *b* wird der Destillati
apparat verbunden. Die Glocke wird mittels des Hahnes *C* evakuiert. Der h
Stopfen *B* kann mit Chlorcalcium angefüllt werden, um die eintretende Luft tro
nen zu können. Die Öffnung *b'* in dem hohlen Stopfen wird mit Glaswolle
gestopft. Als Destillationsapparat empfiehlt Verfasser ein Gefäſs mit einem
bis 60 cm langem Ansatzrohr, das direkt mit dem Rohre *b* des Rezipienten verbu

wird. Durch die Länge dieses Rohres erspart man in vielen Fällen, wo die tanz bei hoher Temperatur siedet, das Kühlrohr (vgl. die ähnlichen Apparate Bᴀ̈ʜʟ **89**. I. 309 und 310, sowie **94**. I. 131 und 132). (Gaz. chim. ital. **24**. 0—91. 15/3. Padua.) Sachsse.

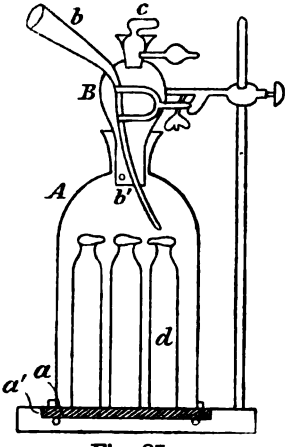


Fig. 87.

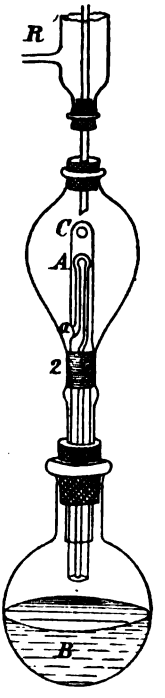


Fig. 88.

L. Etaix, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Der Apparat besteht (Fig. 88) aus n birnenförmigen Gefäfs *A*, in dessen Inneres eine lange Röhre bei 2 eingeschliffen die oben durch die Öffnung *C* mit der Birne in Verb. steht. Im Inneren trägt Röhre einen Heber, der durch die Öffnung *a* in die Birne eintritt. Um den parat in Thätigkeit zu setzen, umgiebt man zunächst die Heberöffnung *a* mit swolle und füllt auf diese die zu erschöpfende Substanz. Das weitere Spiel des parates ist dann ohne Erläuterung verständlich. (Bull. Soc. chim. Paris. [3.] **11**. 9—60. 20/3.) Sachsse.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Violle, *Licht und Wärme des Lichtbogens.* Der elektrische Lichtbogen zeigt e Konstanz der Leuchtkraft, die auch in sehr weiten Grenzen von der Stromstärke d Spannung (z. B. 10 bis 400 A und 50—85 V) unabhängig ist. Nach Ansicht . beruht diese Konstanz darauf, dafs ein Verdampfen der Kohle, also ein streng nierter physikalischer Vorgang stattfindet. Die Temperatur des Lichtbogens be- mmte Vf. auf kalorimetrischem Wege dadurch, dafs er ein Stück der glühenden ohle abstiefs und in ein Gefäfs mit W. fallen liefs. Da die spezifische Wärme der

Kohle bei der hohen Temperatur nur ungenau bekannt ist, so ist der erhaltene Wert von 3500° nur ein angenäherter. — Der vom Vf. zum Schmelzen sehr schwer flüssiger Metalle konstruierte Apparaten ist demjenigen von MOISSAN (S. 132) ähnlich: die Elektroden sind beweglich, u. die Schmelze wird in einem unter dieselben gestellten Tiegel aus Retortenkohle vorgenommen. — Die konstante Leuchtkraft des Lichtbogens ist vielleicht als Lichteinheit zu verwerten. (Journ. de Phys. [3.] **3**. 545; Z. Instrumentk. **14**. 104.) HEFELMANN.

Victor Meyer u. Walter Riddle, *Über Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze.* Neuere Verss., welche mit einem dreimal so grofsen Luftthermometer, wie die früheren (Ber. **26**. 2443) angestellt wurden, haben die damals gefundenen Zahlen im allgemeinen bestätigt: nur bei der Soda wurde eine erheblich niedrigere Zahl erhalten. Der F. dieses Salzes liegt bedeutend höher als derjenige des Kochsalzes u. Glaubersalzes, jedoch bedeutend niedriger als der der Pottasche. Die genaue Zahl soll noch durch weitere Kontrollverss. definitiv festgestellt werden. Während bei den früheren Verss. der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanzen bestimmt wurde, ist jetzt der Moment der Verflüssigung, also der wirkliche F. ermittelt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 766. 9/4. [5/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Francis C. Phillips, *Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und chemischen Eigenschaften von Gasen.* Der Hauptzweck der Untersuchung war, festzustellen, unter welchen Bedingungen die mit überschüssiger Luft gemengten brennbaren Gase beim Leiten über Palladiumasbest oxydiert werden. Bei gewöhnlicher Temperatur wird absolut trockner Wasserstoff nicht oxydiert, sondern erst bei etwa 50°; dagegen wird feuchter Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Palladiumasbest oxydiert. Von den übrigen brennbaren Gasen werden die Olefine am leichtesten, Äthylen z. B. schon bei ca. 200° oxydiert; die Paraffine werden am schwersten, etwa bei 400° verbrannt, Acetylen und Kohlenoxyd bei wenig niedrigerer Temperatur. Eine teilweise Verbrennung der KW-stoffe, so dafs etwa vom Grubengas unter Bildung von Äthylen oder Acetylen ein Teil des Wasserstoffes früher verbrannt wurde als der Kohlenstoff, findet nicht statt. Vielmehr treten W. und CO_2 unter den Oxydationsprodd. immer gleichzeitig auf. Die Fähigkeit der fein verteilten Metalle, die Oxydation von KW-stoffen zu bewirken, steigt in der Reihe Osmium, Palladium, Platin, Rhutenium, Iridium, Rhodium, Gold; Osmium bewirkt die Oxydation des Äthylens schon bei 150°. Bei heller Rotglut bewirkt Palladiumasbest die Oxydation aller KW-stoffe ebenso vollständig wie erhitztes Kupferoxyd. In Gemischen von Wasserstoff mit anderen brennbaren Gasen erfolgt die Oxydation der letzteren leichter, als wenn diese Gase für sich mit Luft über Palladiumasbest geleitet werden; Kohlenoxyd kann schon unterhalb 100° in Ggw. von Wasserstoff oxydiert werden. Bei der langsamen Verbrennung von KW-stoffen entsteht nie Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **16**. 163—88. März.) BODLÄNDER.

Carl v. Than, *Über chemische Affinität.* E. PINERUA hat eine Enquête über die Ansichten der hervorragendsten physikalischen Chemiker aller Länder über die Frage nach dem Wesen der Affinität veranstaltet u. die auf seine Anfragen erhaltenen Antworten in einer Eröffnungsrede niedergelegt, die er in der spanischen Universität Santiago hielt. Der Vf. giebt einen Auszug aus dieser Rede und teilt auch die Hauptstellen der eingegangenen Antworten mit. Die meisten Urteile waren sehr allgemeiner und hypothetischer Natur; BERTHELOT und DITTE halten die Reaktionswärme für ein Mafs der Affinität, OSTWALD, VAN'T HOFF und der Vf. die Abnahme der freien Energie. (Math. und Naturw. Ber. aus Ungarn **11**. 257—70. 1893. Sep.-Abdr. v. Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. C. Jones, *Über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure.* (Z. physik. Chem. **13**. 419—37. — C. **94**. I. 455.) ARENDT.

H. N. Warren, *Eine neue Methode zur Darstellung von Nitriten.* Zur Darst. eines *sehr wirksamen Platinasbests* wurde Platin in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und bis zur Beendigung der Chlorentwicklung auf 200° erwärmt, der Rückstand mit einem geringen Überschufs von Natriumcarbonat gekocht, das Platinhydroxyd in Oxalsäure gelöst, die Lsg. eingeengt und von Asbestschnur aufgesaugt. Letztere wurde getrocknet und geglüht und enthielt dann etwa 12% Platin. Der Asbest blieb biegsam, während er, wenn er mit Platinchlorid getrocknet und geglüht wurde, brüchig wird. Als der Platinasbest in eine Röhre gebracht und ein aus Luft und NH_3 bestehendes Gasgemenge darüber geleitet wurde, während eine Stelle des Rohres zum Einleiten der Reaktion durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, entstanden dicke Wolken von Ammoniumnitrit, während sich der Platinasbest erhitzte. Die Umwandlung des NH_3 in Nitrit war in einzelnen Fällen eine vollständige. (Pharm. J. Transact. **53**. 798. 24/3.) BODLÄNDER.

L. Ilosvay de Nagy Ilosva, *Das in der Luft u. den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffsuperoxyd.* Der Artikel enthält eine Antwort auf die von SCHÖNE (S. 316) an den früheren Arbeiten des Vfs. geübte Kritik. SCHÖNE hält das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Luft für bewiesen. Vf. glaubt, dafs die Rkk., durch die das Superoxyd in der Luft und den atmosphärischen Ndd. nachgewiesen wurde, nicht unbedingt verläfslich sind und, bezieht diese Rkk. auf Oxydationsprodd. des Stickstoffs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 920—25. 9/4. [19/3.*].) SACHSSE.

A. A. Read, *Das Verhalten der beständigeren Oxyde bei höheren Temperaturen.* (J. Chem. Soc. London **65**. 313—15. — C. **94**. 717.) ARENDT.

G. H. Bailey, *Die Beständigkeit der Oxyde in Beziehung zum periodischen Gesetz.* (J. Chem. Soc. London **65**. 315—21. — C. **94**. I. 717.) ARENDT.

A. Joannis, *Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd auf Kalium- und Natriumammonium.* Stickstoff ist ohne Einw. Die Hauptreaktion zwischen Stickoxydul u. dem Ammonium erfolgt nach der Gleichung:

$$N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH_3 + KOH + N_2.$$

Sie ist beendigt, sobald man nur so lange N_2O zutreten läfst, bis das Ammonium entfärbt ist, und dann den Gaszutritt absperrt. Läfst man nach dieser Zeit das N_2O weiter einströmen, so erfolgt die Rk.:

$$2NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3,$$

und man erhält somit ein Salz der Stickstoffwasserstoffsäure. Die Bildung geringer Mengen dieser höchst explosiven Substanz läfst sich auch bei der Hauptreaktion nicht ganz vermeiden. Bei Einwirkung von Stickoxyd auf Kalium- oder Natriumammonium entsteht ein untersalpetrigsaures Salz, KNO oder NaNO. (C. r. **118**. 713—16. [27/3.*].) SACHSSE.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Dichten von Lösungen von Kalium- und Natriumhydrat.* Die in den bisher verbreiteten Tabellen angegebenen Zahlen beruhen auf Beobachtungen von TÜNNERMANN aus dem Jahre 1827 und zeigen Fehler bis

zu einer Einheit der zweiten Dezimale. Aus den zahlreichen Bestimmungen des Vfs. ergeben sich folgende D^{15}. für Ätznatron und Ätzkali.

Prozente NaOH	D.	Prozente NaOH	D.	Prozente NaOH	D.
0	0,999180	17	1,188707	34	1,373453
1	1,010611	18	1,199783	35	1,383815
2	1,021920	19	1,210861	36	1,394092
3	1,033109	20	1,221933	37	1,404279
4	1,044317	21	1,233062	38	1,414363
5	1,055463	22	1,244119	39	1,424353
6	1,066602	23	1,255134	40	1,434299
7	1,077733	24	1,266092	41	1,444161
8	1,088856	25	1,277063	42	1,453929
9	1,099969	26	1,287990	43	1,463623
10	1,111069	27	1,298877	44	1,473249
11	1,122165	28	1,309708	45	1,482850
12	1,133250	29	1,320496	46	1,492406
13	1,144353	30	1,331213	47	1,501927
14	1,155450	31	1,341879	48	1,511412
15	1,166538	32	1,352472	49	1,520868
16	1,177619	33	1,362991	50	1,530282

Prozente KOH	D.	Prozente KOH	D.	Prozente KOH	D.
0	0,99918	18	1,16875	36	1,35485
1	1,00834	19	1,17855	37	1,36586
2	1,01752	20	1,18839	38	1,37686
3	1,02671	21	1,19837	39	1,38793
4	1,03593	22	1,20834	40	1,39906
5	1,04517	23	1,21838	41	1,41025
6	1,05443	24	1,22849	42	1,42150
7	1,06371	25	1,23866	43	1,43289
8	1,07302	26	1,24888	44	1,44429
9	1,08240	27	1,25918	45	1,45577
10	1,09183	28	1,26954	46	1,46733
11	1,10127	29	1,27997	47	1,47896
12	1,11076	30	1,29046	48	1,49067
13	1,12031	31	1,30102	49	1,50245
14	1,12991	32	1,31166	50	1,51430
15	1,13995	33	1,32236	51	1,52622
16	1,14925	34	1,33313	52	1,53822
17	1,15898	35	1,34396		

Nach der bekannten graphischen Methode besimmte der Vf. für die Dichtekurven von Natronlauge die Unstetigkeitsstellen und fand solche bei Gehalten von 42,6, 38,77, 35,0, 29,4, 24,05, 20,0, 12,1 und 3—4% NaOH entsprechend den Hydraten $NaOH.3^1/_2H_2O$, resp. $NaOH.3H_2O$, $NaOH.3,5H_2O$, $NaOH.4H_2O$, $NaOH.5H_2O$, $NaOH.7H_2O$, $NaOH.9H_2O$, $NaOH.16H_2O$, $NaOH.53H_2O$. Diese Hydrate wurden sämtlich früher durch Unstetigkeitsstellen der Gefrierpunktkurven nachgewiesen, und die Hydrate mit $3^1/_2$—$7H_2O$ wurden (**93**. II. 12) im krystallisierten Zustande isoliert. Die Dichtekurven des Ätzkalis zeigen Unstetigkeitsstellen bei Hydraten mit 4,05, 5,68, 13 u. 36 Moleküle H_2O, aber diese Unstetigkeiten prägen sich nur wenig aus. Das Hydrat mit $4H_2O$ wurde vom Vf. (**93**. II. 12) isoliert. (Philos. Mag. [5.] **37**. 359—75. April.) BODLÄNDER.

Julius Tafel, *Über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren.* Schüttelt man käufliches, pulverförmiges Natriumsuperoxyd mit einem eiskalten Gemisch von Alkohol und überschüssiger konz. Salzsäure, so wird es in ein schneeweifses, leicht filtrierbares Krystallpulver verwandelt. Dasselbe zeigt mit A. und Ä. gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure vom Ä. befreit, die überraschende Fähigkeit, schon bei gelindem Erwärmen (unter 100°) rapide Sauerstoff abzugeben. Auch bei gewöhnlicher Temperatur und unter Ausschlufs von Kohlensäure oder W.-Dampf verliert die Substanz ganz langsam Sauerstoff. Beim Erhitzen giebt sie neben Sauerstoff geringe Mengen W. ab und sintert zu einer Masse zusammen, welche erst bei hoher Temperatur schm. In eiskaltem W. l. sich der Körper ohne Gasentwicklung zu einer stark alkalischen Lsg. Dieselbe läfst sich, ohne dafs Gas entweicht, mit Schwefelsäure ansäuern und reduziert dann Kaliumpermanganat in der Kälte unter Entbindung von Sauerstoff. Die Lsg. der geglühten Substanz reagiert ebenfalls alkalisch, vermag aber $KMnO_4$ nicht zu reduzieren. Die mit HCl angesäuerte Lsg. scheidet aus Jodkaliumlsg. Jod ab; beim Kochen der salzsauren Lsg. entweicht Chlor. Aus diesem Verhalten, im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Analyse ist zu schliefsen, dafs in dem fraglichen Körper ein Gemenge oder eine Verb. von Chlornatrium mit einem Körper der Zus. NaO_2H vorliegt, welcher als Hydrat, NaO(OH), aufzufassen wäre.

$$Na_2O_2 + HCl = NaCl + NaO(OH).$$

Beim Erwärmen des Prod. entweicht Sauerstoff:

$$2NaO(OH) = 2Na(OH) + O_2,$$

und beim Lösen in W. entsteht Wasserstoffsuperoxyd:

$$NaO(OH) + H_2O = Na(OH) + H_2O_2.$$

Ganz analog wie alkohol. Salzsäure wirken auch überschüssige alkoholische Schwefelsäure und Salpetersäure auf Natriumsuperoxyd ein. Anders dagegen verhält sich Essigsäure. Wird das Superoxyd unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln mit einer alkohol. Lsg. von Essigsäure geschüttelt, so löst es sich vorübergehend auf, und aus dem Filtrate scheidet sich ein farbloses Salz in Krystallblättern ab. Dasselbe entwickelt ebenfalls bei gelindem Erwärmem Sauerstoff. Die Lsg. in kaltem Wasser verhält sich in vieler Beziehung wie eine Wasserstoffsuperoxydlösung, aber sie reagiert neutral. Beim Erhitzen entweicht neben Sauerstoff auch ziemlich viel W., und der Rückstand besteht aus essigsaurem Natron. Vf. nimmt in Analogie mit dem bei den Mineralsäuren beobachteten Vorgange an, dafs in dem Produkt neben Natriumacetat das essigsaure Salz jenes Hydrates, NaOOH, enthalten sei und sich nach folgender Gleichung gebildet habe:

$$Na_2O_2 + 2C_2H_4O_2 = NaC_2H_3O_2 + NaO(C_2H_3O_2) + H_2O.$$

Was nun die Konstitution des hypothetischen Hydrates NaOOH betrifft, so ist die nächstliegende Annahme natürlich die, dafs es ein Derivat des Wasserstoffsuperoxyds ist, so dafs ihm und seinem Acetat die Formeln:

$$Na.O.O.H \quad \text{und} \quad Na.O.O.CO.CH_3$$

zukämen. Danach müfste das dem Acetat entsprechende salzsaure Salz die Formel Na.O.Cl haben u. mit unterchlorigsaurem Natron identisch sein. Das scheint jedoch nicht der Fall zu sein; vielmehr wurde das Acetat durch alkoholische Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$NaO_2C_2H_3O_2 + HCl + C_2H_5OH = NaCl + C_2H_3O_2(C_2H_5) + H_2O_2.$$

Vf. glaubt deshalb, dafs in dem Hydrate und seinem Acetate Verbb. eines dreiwertigen Natriums vorliegen:

$$O : Na.OH \quad \text{und} \quad O : Na.O(C_2H_3O).$$

Die bei so überraschend niedriger Temperatur erfolgende Entwicklung von Sauerstoff aus diesen Substanzen würde dann in einer einfachen Loslösung des Sauerstoffs unter gleichzeitigem Übergang des dreiwertigen Natriums in einwertiges bestehen:

$$2O : Na.OH = 2Na(OH) + O_2.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 816—24. 9/4. [15/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Henri Moissan, *Barium- und Strontiumcarbid.* In ähnlicher Weise, wie früher das Calciumcarbid (S. 719), hat Vf. durch Schmelzen von Baryt, resp. Strontian mit Zuckerkohle in seinem elektrischen Ofen die genannten beiden Carbide dargestellt. Das *Bariumcarbid* ist die am leichtesten schmelzbare Verbindung mit dem D. 3,75, während das Strontiumcarbid D. 3,19 hat. Beide Carbide zers. sich sofort mit W. und geben reines Acetylen. Säuren, Chlor, Brom oder Jod rufen Erglühen hervor. Die Temperatur, bei der dieses Erglühen erfolgt, ist folgende:

	Chlor	Brom	Jod
C_2Ca	245°	350°	305°
C_2Sr	197°	174°	182°
C_2Ba	140°	130°	122°.

Die Einw. des Sauerstoffes ist auch sehr heftig, aber erst bei viel höherer Temperatur. Auch Schwefeldampf wirkt auf die Carbide bei höherer Temperatur zersetzend. Die Formeln der Carbide sind in der vorstehenden Tabelle angegeben. (C. r. **118**. 683—86. [27/3.*].) SACHSSE.

K. Kippenberger, *Über ein krystallisiertes, neutrales Magnesiumcarbonat.* Magnesiumcarbonat l. sich in frisch gefälltem Zustande ziemlich reichlich in doppelt kohlensaurem Alkali. Läfst man eine solche Lsg. stehen, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung kleiner Krystalle, und zwar zeigen die aus Kaliumdicarbonat gewonnenen Krystalle stets etwas gröfsere krystallinische Struktur, als die aus der Natronverb. erhaltenen. Beide Darstellungsweisen geben jedoch dasselbe neutrale Magnesiumcarbonat, $4MgCO_3 + 15H_2O$, welches bisher noch nicht erhalten worden ist. Der Umstand, dafs kohlensaurer Kalk, wie auch Eisenhydroxyd in doppeltkohlensaurer Alkalilsg. ganz unl. sind, hat dem Vf. zur Ausarbeitung eines Verfs. Veranlassung gegeben, um aus natürlich vorkommenden magnesiasalzhaltigen Gesteinsarten, wie Magnesit, Dolomit, Bitterspat, sowie aus den Kaïnit- u. Karnallitlaugen etc. direkt reines Magnesiumcarbonat von neutraler Beschaffenheit bei sehr geringen Herstellungskosten zu gewinnen, indem man das Gestein zunächst in Säure löst, die Lsg. oxydiert, mit Sodalsg. fällt, den abgepreften Nd. mit Alkalidicarbonatlsg. tüchtig durchschüttelt, vom Ungelösten filtriert und die Lauge, ohne vorher einzudampfen, zur Krystallisation stellt.

Bei dieser Einw. von Alkalidicarbonat auf frisch gefälltes Magnesiumcarbonat bildet sich, wie weitere Verss. ergeben haben, in erster Phase eine Doppelverbb. der *Sesquicarbonate von Alkali und Magnesia*, welche ihrem unbeständigen Charakter gemäfs sich allmählich unter Abscheidung von Magnesiumcarbonat zersetzt. Hierbei wird Kohlensäure frei, welche aber von dem Alkalisesquicarbonat in Lsg. direkt wieder gebunden wird, wodurch sich die Alkalidicarbonatlsg. immer wieder zurückbildet, ein Umstand, welcher der Rentabilität des oben angedeuteten technischen Verfahrens in hohem Mafse günstig ist. Der Prozefs dürfte demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$3K_2CO_3.CO_2 + 6MgCO_3 = 2Mg_3(CO_3)_2.CO_2 + K_6(CO_3)_2.CO_2.$$

und umgekehrt, wobei die Salze im wasserfreien Zustande angenommen sind. Der Grad der Löslichkeit des Magnesiumcarbonates schwankt mit der Konz. der angewandten Dicarbonatlsg., sowie mit den Druck- u. Temperaturverhältnissen in weiten

Grenzen und ist dementsprechend von der mehr oder weniger basischen Natur des Nd. in hohem Maſse abhängig. Im Gegensatz zu der Unbeständigkeit des Magnesiumsesquicarbonates und des -dicarbonates, welch' letzteres sicher nur bei Gegenwart gröſserer Mengen freier CO_2 existenzfähig ist und sonst sofort in Sesquicarbonat, bezw. Carbonat und Kohlensäure zerfällt, ist das Monocarbonat von auſserordentlich groſser Beständigkeit. (Detaillierte Angaben über diese Verhältnisse finden sich in des Vfs. Studie über die Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern. Forschungsberichte über Lebensm. und ihre Beziehung zur Hygiene etc. **1**. Heft 5 u. folgende. München. Dr. E. Wolff's Verlag.) Wird die Verb. $4MgCO_3 + 15H_2O$ längere Zeit der Einwirkung trockener Luft überlassen oder im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt, so bildet sich unter Verlust von 4 Mol. aq.: $2MgCO_3 + 5^1/_2H_2O$. Beim Erhitzen auf 170° behält das neutrale Carbonat seine krystallinische Struktur bei; es tritt kein CO_2-Verlust ein, u. die Zus. entspricht der Formel $MgCO_3 + {}^1/_6H_2O$. Wahrscheinlich wird man unter geeigneten Bedingungen auch den Rest des Wassers austreiben können, ohne daſs eine basische Verb. entsteht. (Z. anorg. Ch. **6**. 177 bis 194. 30/3. [7/3.] München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) Meyer.

A. Liversidge, *Über die Entstehung des moosförmigen Goldes.* Beim Rösten goldhaltigen Arsenkieses bilden sich blumenkohlartige Aggregate von moosförmigen, feinen, spiralig gewundenen Drähten aus arsenhaltigem Gold auf der Oberfläche der Stücke. Die beim Rösten herrschende Temperatur reicht nicht aus, Gold zu schm., wohl aber bilden sich bei dieser Temperatur leicht schmelzbare Legierungen von Gold mit 1,98—9,9% Arsen, die sich ähnlich verhalten wie bituminöse Kohle beim Verkoken, indem beim Erhitzen das Arsen verdampft, dabei die Masse blasig auftreibt und beim Durchbruch zur Entstehung wurmförmiger Gebilde Veranlassung giebt; das krystallinische Ansehen mancher dieser Gebilde rührt von der leichten Krystallisation der geschmolzenen Goldarsenlegierung beim Erkalten her. Im goldhaltigen Arsenkies ist das Gold wahrscheinlich im freien Zustande vorhanden und das Arsenid bildet sich erst beim Rösten. (Royal Soc. of New South Wales; Chem. News **69**. 152—55. 30/3.) Bodländer.

C. E. Linebarger, *Eine Isotherme der Löslichkeit von Quecksilberchlorid und Natriumchlorid in Essigäther.* (Vgl. **93**. II. 185.) Von Kochsalz lösen sich bei 17° 0,031 und bei 40° 0,037 Mol. in 100 Mol. Essigäther. Vom Quecksilberchlorid lösen 100 Mol. Essigäther bei:

0°	13°	30°	40,5°	50,2°
15,4	15,9	16,0	16,1	16,3 Mol.

Eine mit Quecksilberchlorid und Chlornatrium bei 40° gesättigte Lsg. enthält in 100 Mol. Essigäther 40 Mol. Sublimat und 20 Mol. Chlornatrium. Wenn man diese Lsg. mit steigenden Mengen Essigäther versetzt u. mit überschüssigem Sublimat bei 40° schüttelt, so enthalten die Lsgg. in 100 Mol. Essigäther:

Mol. $HgCl_2$	40,0	38,1	36,0	34,9	34,8	32,1	28,0	22,8	22,9
„ NaCl	20,0	19,6	19,2	18,5	18,3	13,8	9,1	7,0	7,0

Mol. $HgCl_2$	18,0	16,4	14,1	13,2	12,4	12,0	12,2	12,9
„ NaCl	5,1	4,3	3,8	2,9	2,3	1,6	1,3	0,8.

Die Ggw. von steigenden Mengen Chlornatrium bewirkt also zuerst eine Verringerung, dann eine Vermehrung der Löslichkeit des Sublimats. (Ob noch andere Verbb. als Sublimat in diesen Versuchen als Bodenkörper auftraten, wird nicht angegeben. Ref.) (Amer. Chem. J. **16**. 214—16. März.) Bodländer.

Organische Chemie.

W. Seekamp, *Über die Zersetzung der Weinsäure und Citronensäure durch das Sonnenlicht.* Wie nach LIEBIG (1859) eine Weinsäurelösung durch Braunstein in Kohlensäure und eine Kupferoxyd reduzierende Substanz zersetzt wird, ferner unter gleichen Verhältnissen Äpfelsäure in Aldehyd und Kohlensäure, ferner Citronensäure in Aceton und Kohlensäure zerfallen, so wirkt in gleichem Sinne das Sonnenlicht bei Ggw. von Uranoxyd. Letzteres wirkt hierbei wahrscheinlich durch Absorption der chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes.

Eine 5%ige Weinsäurelsg. mit 1% Uranoxydgehalt entwickelte im Sonnenlicht bald Gasblasen (CO_2), die Fl. wurde grün (Uranoxydul) und nahm einen eigenartigen Geruch an. Dieselbe enthielt nach Monaten Aldehyd, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, wahrscheinlich Propionsäure, unzerlegte Weinsäure u. eine Substanz, welche Kupferlsg. wie Traubenzucker reduziert. Letztere konnte nicht bestimmt werden.

Der Gang der Zers. scheint nach Vf. folgender zu sein: Die Weinsäure wird in die Kupferlösung reduzierende Substanz ($C_2H_4O_2$) und Oxalsäure zerlegt. Letztere spaltet sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und W. Durch CO wird die Weinsäure zu Äpfelsäure u. diese zu Bernsteinsäure reduziert, von welchen die erstere in Aldehyd und Kohlensäure, letztere in Propionsäure zerfällt.

Eine mit Uranoxyd versetzte Citronensäurelsg. entwickelt im Sonnenlicht ebenfalls Gas, erhält einen eigenartigen Geruch, wird grün und enthält nach Monaten Aceton. Die übrigen Bestandteile wurden nicht untersucht. (LIEBIG's Ann. **278**. 373—74. 14/3. [Juni 1893.] Concepcion del Uruguay.) WACHTER.

Henry B. Hill u. **Robert W. Cornelison**, *Über gewisse substituierte Crotonlaktone und Mukobromsäure.* HILL und JACKSON haben (**90**. I. 856) eine Dichlorbrenzschleimsäure erhalten, die durch Erhitzung mit konz. HCl unter Abspaltung von CO_2 in einen bei 52—53° schm. Körper der Zus. $C_4H_3ClO_2$ überging. Tribrombrenzschleimsäure gab bei Behandlung mit HBr einen ähnlichen Körper der Zus. $C_4H_3Br_3O_2$, F. 90—91°. Trichlorbrenzschleimsäure ging in den analogen Körper $C_4H_3Cl_3O_2$, F. 50—51°, über. Ebenso gab $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäure eine ähnliche Verb. der Zus. $C_4H_3BrO_2$, F. 58°. Ein diesem isomerer, bei 77° schm. Körper entstand durch Einw. von Brom auf $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäure und Reduktion des so erhaltenen Brommaleylbromids, $C_4HBr_3O_2$, durch Zinkstaub und Essigsäure. Die bei 90 und 91° schm., aus Tribrombrenzschleimsäure erhaltene Verb. $C_4H_3Br_3O_2$ konnte auch aus Mukobromylbromid, $C_4HBr_3O_3$, durch Reduktion erhalten werden, und ebenso gelang es, den bei 50—51° schm. Körper $C_4H_3Cl_3O_2$ durch Reduktion aus Mukochlorylbromid darzustellen.

Zur Unters. der so erhaltenen analogen Verbb. wurde der Körper $C_4H_3Br_3O_2$ gewählt. Derselbe ist identisch mit dem von TOENNIES durch Oxydation von $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure durch Bromwasser dargestellten Produkt. Für den Körper sind die Formeln:

I. $\begin{matrix} BrC—COH \\ \| \\ BrC—COH \end{matrix}$ und II. $\begin{matrix} BrC—CH_2 \\ \| \quad >O \\ BrC—CO \end{matrix}$

möglich. Da die Verb. nur schwierig oxydiert wird, aus konz. HNO_3 unverändert umkrystallisiert werden kann, mit saurem Natriumsulfit u. mit Hydroxylamin nicht reagiert u. bei Behandlung mit Anilin in alkoh. Lsg. Brom abspaltet unter Bildung der Verb. $C_4H_3(C_6H_5NH)BrO_2$, ist es nicht wahrscheinlich, daß der Körper ein Doppelaldehyd sei. Die unsymmetrische Struktur der Verb. ergiebt sich auch aus

der Existenz von zwei analogen Körpern der Zus. $C_4H_3BrO_2$. Der direkte Nachweis, daſs der Körper ein Dibromcrotonlakton ist, lieſs sich wegen der leichten Abspaltung von Brom bei Behandlung mit Alkalien schwer führen. Es gelang aber, aus dem Bromanhydrid der von HILL und STEVENS dargestellten Mukophenoxybromsäure einen analogen Körper zu erhalten, das *Phenoxybromcrotonlakton*, welches durch Ersatz von einem Bromatom durch die Phenoxygruppe entstanden gedacht werden kann. Dieser Körper geht bei Behandlung mit Alkalien in *Phenoxybromoxycrotonsäure* über, u. dadurch ist bewiesen, daſs der Körper $C_4H_3Br_2O_2$ ein Dibromcrotonlakton der Formel II. ist.

Die Entstehung der beschriebenen Verbb. aus Tribrom- u. Trichlorbrenzschleimsäure erklären die Vff. durch intermediäre Bildung eines trisubstituierten Furfurans, Addition von Halogenwasserstoffsäure durch dasselbe und nachfolgende Zers. durch W. In analoger Weise wird die Umwandlung von $\beta\gamma$-Dibrom- und $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure in die Crotonlaktone durch die Einw. von Bromwasser gedeutet. Die Isomerie der monohalogensubstituierten Crotonlaktone beruht auf der verschiedenen Stellung der Halogenatome, nicht aber auf stereochemischen Gründen, da Laktone nur aus maleïnoiden Formen entstehen können. — Die Mukobromsäure fassen die Vff. nicht als eine Aldehydsäure der Formel $\begin{matrix}BrC—C\lessdot^{H}_{O}\\ \|\\ BrC—COOH\end{matrix}$, sondern als ein Oxylakton der Formel $\begin{matrix}BrC—CH(OH)\\ |\quad\quad >O\\ BrC—CO\end{matrix}$ auf. Dafür spricht die fast quantitative Umwandlung des Bromanhydrids dieser Säure, des Mukobromylbromids, durch Zinnchlorür in ein Lakton, die nur schwer erklärt werden könnte, wenn das Mukobromylbromid das Bromanhydrid einer Aldehydsäure wäre; dagegen kann zwar angeführt werden, daſs Mukobromsäure leicht ein normales Oxim giebt, aber dessen Entstehung aus einem Oxylakton läſst sich leichter erklären, als die Bildung des Laktons aus einer Aldehydsäure. Während ferner die Ester der Mukobromsäure, wenn diese eine Aldehydsäure wäre, ebenso leicht Oxime geben müſsten, wie die Säure selbst, wird in Wirklichkeit der Mukobromsäuremethylester kaum von Hydroxylamin angegriffen; dieses Verhalten war für einen Ester eines Oxylaktons von der Formel $\begin{matrix}BrC.CH(OCH_3)\\ |\quad\quad >O\\ BrC.CO\end{matrix}$ zu erwarten. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **16**. 188—213. März. Harvard College.)

BODLÄNDER.

R. Jay und **Th. Curtius**, *Zur Reduktion des Diazoessigesters.* Zur Darst. von Hydrazinsalzen aus Chloressigsäure (DRP.) werden nach JAY 100 g Chloressigsäure 100 g NH_4Cl in 200 g W. gel. (Literkolben) u. 200 g Kalkpulver langsam zugegeben (Temperatur nie über 40—50°). Man läſst den Kolben bei 40—50° stehen, erwärmt am zweiten Tage, bis alles Ammoniak verschwunden ist, übersättigt mit konz. HCl, überschichtet die gelbliche Masse mit absol. A. (100 g), sättigt mit trockenem HCl-Gas, verdampft möglichst zur Trockene, löst in 200 g W. und versetzt mit so viel Natriumacetat, daſs eine abgekühlte Probe mit Natriumnitrit keine heftige Rk. mehr giebt. Die abgekühlte Fl. wird nun mit 100 g $NaNO_2$ diazotiert und der Diazoester mit Ä. ausgeschüttelt.

Die Reduktion des Diazoesters zu Hydrazinsalzen geschieht am besten durch Behandeln desselben (50 g) mit einem Gemisch von Eisenvitriol (350 g), W. (300 g) u. Natronlauge (600 g, 1:14) bei 40° (20 Min. Rühren). Der Lsg. wird das Hydrazin mittels Benzaldehyd entzogen.

Alle Körper mit der Azogruppe N_2 an einem Kohlenstoffatom geben auf diese Weise Hydrazin. So erhielten Vff. aus Diazoverbb., welche aus mit Säuren zersetzten

Proteïnstoffen gewonnen waren, wie aus Tischlerleim, Blut, Hühnereiweifs, Käsestoff, Haaren, tierischer Wolle in geringer Ausbeute Hydrazinsalze.

Bei der Red. des Diazoessigesters in alkal. Lsg. entsteht nach der Gleichung:

$$N_2.CHCO_2H + H_2 = \begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}>CH.CO_2H$$

Hydraziessigsäure, welche mit Säuren nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}>CH.CO_2H + H_2SO_4 + H_2O = N_2H_4.H_2SO_4 + CHO—COOH$$

in Hydrazinsulfat und Glyoxylsäure zerfällt. Die Hydraziessigsäure, $N_2H_2CH.CO_2H$, ist wohl nur in ihren Salzen oder in k., schwach alkal. Lsg. beständig. Sie gibt das *Silbersalz* $N_2H_2CH.COOAg$ (farblos, unl., sehr lichtempfindlich), welches beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 Hydrazinsulfat abspaltet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 775—78. 9/4. [5/3.] Leipzig und Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Wilhelm Wislicenus, *Über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate.* (I. Mitteilung.) Aufser der Säurespaltung u. der Ketonspaltung:

$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 \text{ (Säurespaltung)},$$
$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 \text{ (Ketonspaltung)}$$

(Vf. **88**. 1113) ist der Oxalessigester noch einer dritten Art von Spaltung fähig, der er in Kohlenoxyd und Malonsäureester zerfällt:

$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 = CO + COOC_2H_5.CH_2.COOC_2H_5.$$

Diese Kohlenoxydspaltung geschieht bei vorsichtiger Destillation unter gewöhnlichem Druck und wurde bis jetzt beim Bromoxalessigester, Phenyloxalessigester, Oxalbernsteinsäureester (NASSAUER), Dioxalbernsteinsäureester (BÖCKLER) u. Methyloxalessigester (KIESEWETTER) festgestellt. Die Spaltungstemperatur liegt zwischen 150 u. 190°, so dafs z. B. der Oxalbernsteinsäureester (K. 155—156° bei 16—18 mm) auch bei vermindertem Drucke nur unvollkommen destilliert werden kann.

Eine Verunreinigung des käuflichen Oxalessigesters durch Malonsäureester (HANTZSCH) rührt jedenfalls von der Kohlenoxydspaltung her. Die Oxalessigesterderivate werden glatter zers., als der Oxalessigester selbst, welcher beim Überhitzen oder bei rascher Destillation unter gewöhnl. Druck neben CO auch CO_2 entwickelt und aufser Malonsäureester reichliche Mengen von A., Brenztraubensäureester und hochsd. ölige Ester entstehen läfst.

Die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate erscheint als eine neue allgemeine Synthese des Malonsäureesters und seiner Derivate, welche auch zu bisher unbekannt gebliebenen Malonsäureesterderivaten (Phenylmalonsäureester) führt.

Da der Kohlensäureester zur Kondensation mit Estern oder Ketonen durch Natrium oder Natriumäthylat nicht geeignet ist, so konnte Malonsäureester aus ersterem und Essigester nicht gewonnen werden. Dieses gelingt durch Anwendung von Oxalessigester an Stelle von Kohlensäureester u. Abspaltung von Kohlenoxyd.

Verhalten des Oxalessigesters in der Hitze (MAX NASSAUER). Die Gasentwicklung beginnt bei 160° u. steigert sich gegen 190° zu lebhaftem Schäumen. Produkte s. o.

Kohlenoxydspaltung des Methyloxalessigesters. (M. KIESEWETTER). Dieselbe führt glatt zu Kohlenoxyd und Methylmalonsäureester (Isobernsteinsäureester) $CH_3.CH(COOC_2H_5)_2$ (K. 194—195°). Die freie Säure schm. bei 135°.

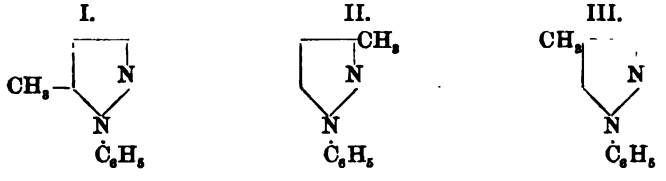
Kohlenoxydspaltung des Oxalbernsteinsäureesters (MAX NASSAUER).

Die Zersetzung beginnt bei 140—150°, wird bei ca. 170° lebhaft und liefert glatt Kohlenoxyd u. Äthenyltricarbonsäureester, $C_2H_5O.CO-CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$ (K. 276°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 792—98. 9/4. [15/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

L. Claisen, *Beiträge zur Kenntnis der Pyrazolreihe.* Das von L. KNORR und E. FISCHER entdeckte Verfahren, Pyrazole aus 1,3-Diketonen mittels Phenylhydrazin darzustellen, wurde durch die synthetischen Methoden (Kondensationen von Ketonen mit Säureäthern) des Vfs. teils ergänzt, teils erweitert. Hierdurch konnten die Diketone direkt u. mit guter Ausbeute aus den einfachen Ketonen gewonnen werden, und erwiesen sich ferner die auf demselben Wege gewonnenen Ketonoxaläther (**87**. 1136; **88**. 744; **91**. II. 170) und Oxymethylenketone (**88**. 744. 923; **90**. I. 255; **91**. II. 170) ebenfalls der KNORR-FISCHER'schen Rk. zugänglich.

Bei den 1,3-Diketonen $R-CO-CH_2-CO-R$ mit identischen Radikalen R ist der Verlauf der Rk. mit Phenylhydrazin und die Konstitution des sich bildenden Pyrazols gegeben. Bei den unsymmetrischen 1,3-Diketonen $R-CO-CH_2-CO-R'$ (z. B. Benzoylaceton), bei allen Oxymethylenketonen u. den Ketonoxaläthern ergiebt sich die Reaktionsweise mit Phenylhydrazin erst aus der Konstitution des entstandenen Pyrazols. Es ist hierbei die Bildung zweier isomerer Pyrazole denkbar und dürfte sich wohl zeigen, daſs die Amidogruppe des Phenylhydrazins vorwiegend mit dem negativeren der beiden Säureradikale in Rk. tritt. Die Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylaceton studierten KNORR (**87**. 716), bezw. KNORR und DUDEN (**93**. I. 419), und ergab sich hierbei (1,5)-Diphenyl-(3)-methylpyrazol. Acetonphenonoxaläther führt zu (1,5)-Diphenylpyrazol(3)-carbonsäure (Vf., **87**. 1136; **88**. 744; siehe auch BISCHLER, **92**. II. 1068), ferner das Oxymethylenacetophenon wohl zu (1,3)-Diphenyl- u. (1,5)-Diphenylpyrazol (CLAISEN u. FISCHER, **88**. 744; KNORR u. DUDEN, **93**. I. 419).

Weitere Beiträge liefern die folgenden Untersuchungen der Einw. von Phenylhydrazin auf Oxymethylenaceton, $CH_3-CO-CH=CH.OH$, u. auf Acetonoxalsäure, $CH_3-CO-CH_2-CO-COOH$. Es zeigte sich, daſs das aus Oxymethylenaceton erhältliche, flüssig bleibende Prod. mit dem auf anderem Wege dargestellten (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol (I.) identisch ist, so daſs Isomerien wie bei den Derivaten des Indazols und Isindazols (FISCHER und TAFEL) scheinbar in der Pyrazolreihe nicht vorkommen. Neben dem (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol entsteht aus Oxymethylenaceton in geringerer Menge (ca. $^1/_3$) das krystallin. (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol (II.) (F. 37°), identisch mit dem von KNORR (**87**. 895), aus dem (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon gewonnenen Körper. Aus dem Acetonoxaläther wurde das flüssige (1)-Phenyl-5-methylpyrazol allein erhalten.



Es ist sonach die Ansicht KNORR'S unzutreffend, daſs beide sowohl aus Oxymethylenaceton als aus Acetonoxaläther erhältlichen Prodd. mit dem (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol identisch sein würden. Beide Pyrazole wurden auch auf andere Weise dargestellt (KNORR und LAUBMANN; ANDREOCCI u. a.).

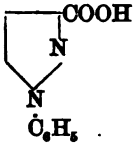
Das dritte Isomere, das (1)-Phenyl-4-methylpyrazol (III.), wurde von BALBIANO und MARCHETTI (**93**. I. 729) aus dem Jodmethylat des (1)-Phenylpyrazols durch Umlagerung bei 240—300° dargestellt.

Die drei isomeren Methylderivate des (1)-Phenylpyrazols:

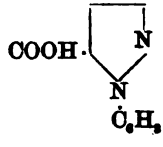
	(1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrazol	(1)-Phenyl-(5)-methyl-pyrazol	(1)-Phenyl-(4)-methylpyrazol (nach BALBIANO u. MARCHETTI)
	Krystallin. F. 37°; K. 254—255° bei 720 mm, Faden bei 200° i. D.	Farbloses Öl; Geruch chinolinartig; bei —20° nicht erstarrend; K. 254—255°, Faden bei 200° i. D.; D^{15}. 1,085.	Hellgelbes Öl; Geruch aromatisch; bei —15° nicht erstarrend; K. 264 bis 266°, Fad. ganz i. D.
Platindoppelsalze	Hellgelbe Nadeln, krystallwasserhaltig. F. lufttrocken 153°; wasserfrei 173°.	$(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, F. lufttrocken 149°; wasserfrei 171°.	$(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, F. 159—160°.
Jodmethylate	Würfelchen, F. 144°.	Täfelchen, F. 296°.	Nadeln, F. 160°.
Jodäthylate	—	Nadeln, F. 208°.	—
Giebt oxydiert eine *Monocarbonsäure*, und zwar:	(1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure (IV.), F. 146°, seideglänzende Nadeln; Methyläther derselben: Nadeln, F. 77°.	(1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure (V.), F. 183°, kurze weiße Nadeln; Methyläther: Nadeln, F. 67°.	(1)-Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure(VI.), F. 219—220°, lange, seideglzd. Nadeln; beständiger, als die beiden Isomeren.

Isomere Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren: 1. *(5)-Methyl-3-carbonsäure* (VII.) (F. wasserhaltig 106°, wasserfrei 136°), wird zu (3,5)-Dicarbonsäure (F. 266°) oxydiert, liefert einen flüssigen Methyläther, einen flüssigen Äthyläther und ein bei 146° schm. Amid, giebt bei der Dest. (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol (s. o.) u. resultiert aus Acetonoxalsäure und Phenylhydrazin. — 2. *(3)-Methyl-(5)-carbonsäure* (VIII.) (F. 189 bis 190°), liefert den Methyläther (F. 65—66°) und das Amid (F. 181°), zerfällt bei der

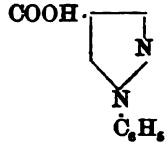
IV.



V.

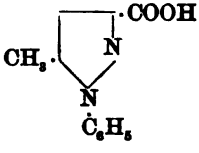


VI.

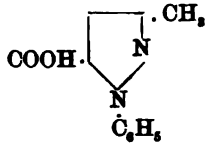


Dest. in CO_2 und (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol (s. o.), entsteht in kleiner Menge aus Acetonoxalsäure und Phenylhydrazin. — 3. *5-Methyl-(4)-carbonsäure* (IX.) (F. 166°), liefert das Calciumsalz (Blättchen mit $2H_2O$), den Methyläther (F. 71°), den Äthyläther (F. 56°); spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 u. (1)-Phenyl-5-methylpyrazol (s. o.);

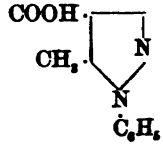
VII.



VIII.



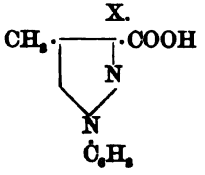
IX.



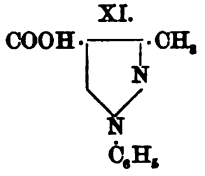
erhalten von NIEGEMANN aus Oxymethylenacetessigäther und Phenylhydrazin. — 4. *(4)-Methyl-(3)-carbonsäure* (X.) (F. 134°), wird zu (3,4)-Dicarbonsäure (F. 200,5°) oxydiert, liefert ein Calciumsalz mit $2H_2O$; erhalten von BALBIANO und SEVERINI

(**92**. II. 968; **93**. I. 601) durch Oxydation eines (1)-Phenyldimethylpyrazols. — 5. *(3)-Methyl-(4)-carbonsäure* (XI.) (F. 192°), giebt oxydiert dieselbe (3,4)-Dicarbonsäure (F. 200,5°, s. vor. Verb.), liefert das Calciumsalz (Blättchen mit $1{,}5\,H_2O$), ebenfalls durch Oxydation eines (1)-Phenyldimethylpyrazols von BALBIANO u. SEVERINI erhalten.

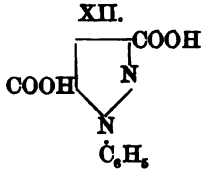
X.



XI.



XII.

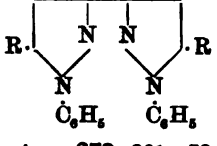


Es sind demnach von den sechs möglichen isomeren Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren fünf bekannt. Die Säure VII. wird mittels $KMnO_4$ zu der *(1)-Phenylpyrazol-(3,5)-dicarbonsäure* (XII.) (s. a. BALBIANO, **90**. II. 49) oxydiert.

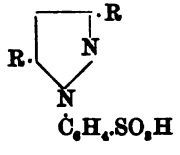
Bei den (1)-Phenylpyrazolmonocarbonsäuren haftet die Carboxylgruppe am festesten in der Stellung 4. Bei der Dicarbonsäure (XII.) ist die Carboxylgruppe in der Stellung 3 fester gebunden, als in 5, indem beim Erhitzen die (3)-Monocarbonsäure resultiert.

Nach HORI verbinden sich die *Oxalyldiketone* R—CO—CH_2—CO—CO—CH_2—CO—R mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu *Dipyrazolen* (XIII.). Mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure geben die Diketone *Pyrazolsulfosäuren* (XIV.), welche durch Schmelzen mit Kali *Phenole* (XV.) geben.

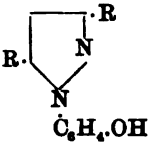
XIII.



XIV.



XV.



(LIEBIG's Ann. **378**. 261—73. 14/3. [2/1.] München. Univ.-Lab. Aachen. Technische Hochschule.) WACHTER.

J. Brand, *Maltol*. Vf. hat vor einiger Zeit (**93**. II. 698) in Caramelfarbmalzen eine Substanz gefunden, die sich bei mehreren Rkk. ganz wie Salicylsäure verhielt und deshalb den Verdacht eines Salicylsäurezusatzes bei den damit gebrauten Bieren hervorrufen konnte, wenn nicht schliefslich doch noch eine unterscheidende Reaktion zwischen dieser Substanz und der Salicylsäure gefunden worden wäre. Vf. hat nun diese damals noch unbestimmbare Substanz aus den Röstprodukten der Kaffeemalzfabriken dargestellt und bezeichnet sie als *Maltol*. Die Formel ist $C_6H_6O_3$. Die Substanz krystallisiert und schm. bei 159°, sie zeigt Phenolcharakter. Weitere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 806—10. 9/4. [19/3.*] München. Chem. Lab. d. wissensch. Stat. für Brauerei.) SACHSSE.

G. de Chalmot, *Pentosane in Pflanzen* (vgl. **93**. I. 469. 1009). Die abgestorbenen Blätter verschiedener Pflanzen enthalten mehr Pentosane, als die jungen Blätter, und dies rührt wahrscheinlich nicht von einer Bildung von Pentosanen beim Absterben der Pflanzen, sondern davon her, dafs die Pentosane der Verwesung und Auslaugung weniger unterliegen, als die übrigen Bestandteile der Blätter. Die Bestimmung der Pentosane in den verschiedenen Hölzern ergab keinen Zusammenhang zwischen dem Gehalt und den mechanischen Eigenschaften der Hölzer. Nur darin zeigt sich eine Regelmäfsigkeit, dafs die Koniferen höchstens 10%, die Dikotyldonen 17—25% Pentosan enthalten. Proben, die verschiedenen Jahresringen desselben

Holzes entnommen waren, zeigten, dafs die älteren Teile einzelner Pflanzen weniger Pentosan enthielten, als die jüngeren, während bei anderen Hölzern das Umgekehrte der Fall war. Der Vf. glaubt, dafs die Pentosane einige Bedeutung für die Holzbildung besitzen, da sie sich hauptsächlich in den verholzten Teilen befinden. (Amer. Chem. J. **16**. 218—28. März.) BODLÄNDER.

G. de Chalmot, *Notiz über Pentosane im Boden.* Waldboden enthielt 23,42% Humus, 0,75% Pentosan, Gartenboden 9,85% Humus, 0,39% Pentosan, Sandboden 2,68% Humus, 0,04% Pentosan; 100 Teile Humus enthielten also resp. 3,2, 4,0 und 1,5 Teile Pentosan. (Amer. Chem. J. **16**. 229. März.) BODLÄNDER.

E. Salkowski, *Hefegummi.* Vf. bedauert, dafs ihm bei seiner (S. 624) gemachten Mitteilung über diesen Gegenstand die Arbeit von HESSENLAND (**92**. II. 572) unbekannt geblieben sei. HESSENLAND hat seinerseits die Angaben des Vfs. (**91**. I. 223) nicht berücksichtigt. Zur Sache selbst macht Vf. einige unwesentliche Bemerkungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 925—26. 9/4. [19/3.*].) SACHSSE.

T. F. Hanausek, *Lösungsmittel der Cellulose.* Nach CROSS u. BEWAN soll sich Cellulose in einer Lsg. von Chlorzink in 2 Tln. Essigsäureanhydrid auflösen. Nach Vf. findet nicht eine Lsg., sondern nur eine Aufhellung statt, welche beiläufig in sehr schöner Weise die Strukturverhältnisse der Zellmembranen (bei Baumwollhaaren etc.) erkennen läfst. Auch beim Erhitzen findet nur Quellung statt. Scheinbar verschwinden dann die Cellulosefasern, weil ihr Brechungsindex dem des Reagens nahe kommt. (Chem.-Ztg. **18**. 441. 28/3.) MUHLERT.

W. B. Shober und **F. W. Spanutius**, *Über Phosphorcyanwasserstoffsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von Natrium auf NH_3 entsteht Natriumamid, welches sich mit Kohlenoxyd nach der Gleichung umsetzt:

$$NH_2Na + CO = NaCN + H_2O.$$

In analoger Weise hofften die Vff., durch die Einw. von Phosphorwasserstoff u. Kohlenoxyd auf Natrium *Phosphorcyanwasserstoff*, PCH, darstellen zu können. Natrium wurde im Wasserstoffstrom und darauf im Phosphorwasserstoffstrom, der aus Zinkphosphid und H_2SO_4 bereitet wurde, erhitzt. Das Metall ging in eine schwarze feste M. über, über welche unter weiterer Erhitzung Kohlenoxyd geleitet wurde. Nachdem sich das Rohr abgekühlt hatte, wurde es geöffnet, wobei einzelne Teile der Substanz verpufften, und dann mit absolutem A. gefüllt. Dieser nahm tiefrote Farbe an, und es schied sich ein Nd. ab. Es war nicht möglich, die Prodd. direkt zu analysieren, doch gelang der Nachweis, dafs sich Phosphorcyannatrium gebildet hatte, dadurch, dafs die alkoh. Lsg. mit W. verdünnt und nach beendeter Entwicklung von Phosphorwasserstoff eingedampft wurde. Im Rückstand fand sich *Ameisensäure*, die nur nach der Gleichung entstanden sein kann:

$$NaCP + 2H_2O = HCOONa + PH_3.$$

(Amer. Chem. J. **16**. 229—32. März.) BODLÄNDER.

Th. Curtius u. **K. Heidenreich**, *Über Hydrazi- und Azocarbonester.* 1. *Hydrazicarbonsäureäthylester*, $(NHCO_2.C_2H_5)_2$, aus Chlorkohlensäureester u. Hydrazinhydrat:

$$2ClCO_2.C_2H_5 + 3N_2H_4.H_2O = (NHCO_2.C_2H_5)_2 + 2N_2H_5Cl + 3H_2O.$$

Krystallisiert aus sd. W. oder A. in grofsen, farbl. Prismen, F. 130°; destilliert gegen 250° unter Zers. Der Körper ist gegen Alkalien, namentlich aber gegen SS. sehr beständig. Beim Kochen damit wird er in Hydrazin, CO_2 und A. gespalten. Die freie Säure konnte bisher nicht erhalten werden. Essigsäureanhydrid u. Quecksilberoxyd sind ohne Einw., ebenso in der Kälte Natriumnitrit. — 2. *Azocarbon-*

säureäthylester, $(NCO_2.C_2H_5)_2$, entsteht durch Einw. von konz. Salpetersäure auf die Hydraziverb. Der Ester ist ein orangegelbes Öl. K_{12}. 106°; im Gegensatz zu der Hydraziverb. sehr leicht verseifbar. Wss. NH_3 erzeugt schon beim Schütteln in der Kälte THIELE's *Axocarbonamid*, $N_2(CONH_2)_2$; konz. Natronlauge bildet unter Erwärmung ein Natronsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 773—74. 9/4. [5/3.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

A. Hantzsch, *Über die Bildung von Hydroxamsäuren aus Säureäthern.* Zur Gewinnung von Dihydroxamsäuren aus Dicarbonsäureäthern verfährt man am zweckmäfsigsten so, dafs die Ester mit konzentriertester wss. Hydroxylaminlsg. und dann mit überschüssigem konz. Alkali oder mit NH_3-Gas digeriert werden, wobei die Ester allmählich gelöst und sodann in schwer l. Kali-, bezw. Ammonsalze verwandelt werden. Letztere werden durch Übergiefsen mit Salzsäure, oft schon mit Essigsäure, in die freien Dihydroxamsäuren übergeführt, welche meist durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt werden können. Diese Methode wurde zufällig bei den Unterss. über stereoisomere Oxime gefunden, als man Hydroxylamin und NH_3 auf Oxalessigäther einwirken liefs; es entstand dabei ein gut krystallisierendes Ammonsalz, welches jedoch mit neuerdings aus derselben Fabrik (KAHLBAUM) bezogenem Oxalessigester, sowie mit einem selbst bereiteten Präparat nicht wieder erhalten werden konnte. Der ehedem erhaltene Körper konnte demnach nur einer Verunreinigung entstammen. Von den in den Vorläufen der Oxalessigäther-Fabrikation enthaltenen Verbb.: Malonsäureäther und Brenztraubensäureäther giebt ersterer unter den angedeuteten Bedingungen thatsächlich ein Ammonsalz, das malondihydroxamsaure Ammon, jedoch ist dasselbe von dem ursprünglich aus sogen. Oxalessigester erhaltenen deutlich verschieden; auch Oxalester giebt eine ähnliche, aber nicht identische Verb., so dafs die Provenienz des aus dem fraglichen Oxalessigester erhaltenen Salzes dahingestellt bleiben mufs.

Oxaldihydroxamsäure, $\begin{matrix}C:NOH.OH\\ \dot{C}:NOH.OH\end{matrix}$ (Nach Verss. von URBAHN), ist bereits von LOSSEN erhalten worden. Nahezu quantitativ entsteht sie beim Schütteln von Oxalester mit einer wss. neutralen Hydroxylaminlsg. Die Hauptmenge wird durch Einleiten von NH_3 als Ammonsalz gefällt. F. 165° (LOSSEN 105°, Druckfehler?) Aus dem Ammonsalz wird die Säure schon durch Essigsäure, aus dem Natronsalz erst durch Salzsäure frei gemacht.

Malondihydroxamsäure, $\begin{matrix}HO\\ HO.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\ N.OH\end{matrix}$. (Nach Verss. von SCHATZMANN und URBAHN.) 1 Mol. Malonsäureäther und eine konz. wss. Lsg. von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin wird unter Kühlung mit NH_3-Gas behandelt. Das ausgeschiedene weifse, mikrokrystallinische Ammonsalz schm. unter Zers. bei 141°; ist in W. wl. Mit Essigsäure geht es in die freie Säure über, welche aus W. in stark glänzenden, bei 154—155° unter Zers. schm. Prismen kryst. Sie giebt die typischen Rkk. der Hydroxamsäuren. Das Cu-Salz löst sich in überschüssigem Kupferacetat, aber nicht bei Anwesenheit von Chlornatrium oder Chlorammonium. Die Säure fällt Bleiacetat und reduziert Silberlsg. beim Kochen. Durch längeres Kochen des ursprünglichen malondihydroxamsauren Ammoniums in wässeriger Lsg. entsteht das Ammoniumsalz der *Malonmonohydroxamsäure*, $\begin{matrix}HO\\ HON\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.COONH_4$. Dasselbe wurde nicht näher untersucht. Über die Einw. von Bernsteinsäureäther auf Hydroxylamin soll später berichtet werden. Essigäther und Hydroxylamin liefern ganz analog die schon von C. HOFFMANN und A. MIOLATI beschriebene *Acethydroxamsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 799—804. 9/4. [15/3.].) MEYER.

C. E. Linebarger, *Die Benzoylhalogenamide. Benzoylbromamid* wurde dargestellt, indem ein Molekül Brom zu einem Molekül fein gepulverten Benzamids ge-

geben und die rotbraune Masse gut umgerührt wurde. Eine 4%ige Lg. von einem Molekül Ätzkali wurde allmählich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung zugesetzt u. das Prod. an der Saugpumpe abgesaugt, mit wenig kaltem W. gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 90%. Das Prod. ist l. in A. und in Ä.-A. und schm. bei 171°. *Benzoylchloramid* wurde durch Einwirkung von konz. HBr auf Bromamid dargestellt; es hat F. 113°, ist wl. in kaltem W., zl. in heifsem W., fast unl. in A. oder Benzol. Benzoyljodamid konnte nicht dargestellt werden. (Amer. Chem. J. **16**. 216—18. März.) BODLÄNDER.

Th. Curtius, *Umlagerung von Säureaziden, $R.CON_3$, in Derivate alkylierter Amine (Ersatz von Carboxyl durch Amid).* Säureazide, $R.CON_3$, verhalten sich gegen Alkalien oder alkaliähnlichen Substanzen wie Säureester des Stickwasserstoffs (**22**. I. 195), indem stickwasserstoffsaure Salze abgespalten werden, und Derivate derjenigen Säure entstehen, welche dem Azid zu Grunde lag. Z. B.:

$$C_6H_5CON_3 + 2NaOH = C_6H_5.COONa + N_3Na + H_2O.$$
Benzoylazid.

Bei der Einw. von W., A. oder Halogenen auf Säureazide wird hingegen der Rest $(N_3)^I$ unter Abspaltung von Stickstoff zerlegt, wobei das eine Stickstoffatom der Verb. erhalten bleibt. Es findet Umlagerung statt, indem das Stickstoffatom an den KW-stoffrest wandert und nun die Verb. mit dem Carbonyl, resp. dessen Derivat u. dem eigentlichen Kern vermittelt.

I. **Säureazide und Alkohol:** Benzoylazid liefert beim gelinden Erwärmen in alkoh. Lsg. unter stürmischer Stickstoffentwicklung Phenylurethan nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.N_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCOOC_2H_5 + N_2.$$

Wie Benzoylazid verhielten sich die Nitrobenzoylazide, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$, Fumarazid, $C_2H_2(CON_3)_2$. Mit konz. Salzsäure erhitzt (120°, Rohr), zerfallen diese Urethane glatt in salzsaures Anilin, A. u. Kohlensäure:

$$C_6H_5NH.COOC_2H_5 + HCl = C_6H_5NH_2.HCl + C_2H_5OH + CO_2.$$

II. **Säureazide und Wasser:** Wasser wirkt auf viele Säureazide bei gelindem Erwärmen, auf alle beim Kochen, indem dieselben unter Wasseraufnahme in Dialkylharnstoff, Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Z. B.:

$$2C_6H_5CO.N_3 + H_2O = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2 + 2N_2.$$
Benzoylazid. *Carbanilid.*

Da eine Mischung von A. und W. beim Kochen mit Benzoylazid teilweise zu Phenylurethan führt, so reagiert W. wohl zunächst dem A. analog unter Bildung z. B. von Phenylcarbaminsäure, welche bekanntlich spontan Diphenylharnstoff, CO_2 und H_2O liefert.

III. **Säureazide und Brom:** Benzoylazid und Brom liefern beim Kochen in Chlf.-Lsg. Dibromcarbanil und Stickstoff:

$$C_6H_5CO.N_3 + Br_2 = C_6H_5N:(Br_2)CO + N_2.$$

Dibromcarbanil geht beim Erwärmen unter Bromabgabe in Carbanil, $C_6H_5N:CO$, über.

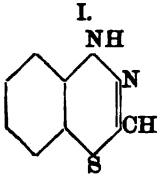
Obige Rkk. lassen sich zum Ersatz des Carboxyls einer Säure durch Amid verwenden. Man esterifiziert die Säure, ersetzt mittels Hydrazinhydrat Oxäthyl durch $(NHNH_2)^I$, verwandelt das Säurehydrazid, $R.CO.NH.NH_2$, mittels salpetriger Säure in das Azid $R.CO.N_3$, kocht dieses mit W. oder A. u. spaltet aus dem entstehenden Harnstoff oder Urethan durch konz. Salzsäure die betr. alkylierte Base ab. Z. B.:

1. $C_6H_5.CO_2C_2H_5 + N_2H_4.H_2O = C_6H_5CO.NH.NH_2 + C_2H_5OH + H_2O$.
2. $C_6H_5CO.NH.NH_2 + NO_2H = C_6H_5CO.N_3 + 2H_2O$.
3. $C_6H_5CO.N_3 + C_2H_5.OH = C_6H_5.NHCOOC_2H_5 + N_2$.
4. $C_6H_5NHCO_2C_2H_5 + HCl + H_2O = C_6H_5NH_2.HCl + CO_2 + C_2H_5OH$.

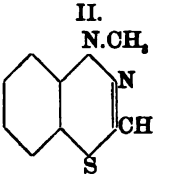
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 778—81. 9/4. [5/3.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. D. Harries und **R. Loewenstein**, *Über die Konstitution der Carbixine.* Es sollte versucht werden, das Sulfocarbizid des Phenylmethylhydrazins, $(C_6H_5NCH_3.NH)_2S$, durch Behandlung mit HCl in ein Senföl überzuführen. Der Körper hat F. 176°, während STAHEL (**90**. II. 388) den F. 168° angiebt. Dieses Carbazid wird durch HCl sehr leicht verharzt; dagegen läßt sich aus dem *Diphenyldimethylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5NCH_3.CS.NH.NCH_3.C_6H_5$, F. 113°, welches durch die Einw. von CS_2 auf käufliches mit noch 40% Methylanilin versetztes Phenylmethylhydrazin entsteht, sehr leicht durch alkoh. HCl Methylanilin abspalten, u. es entsteht das Chlorhydrat des *Phenylmethylsulfocarbixins*, $C_6H_4.NCH_3.N : CH.S.HCl$. Das aus diesem durch überschüssige Soda in Freiheit gesetzte *Phenylmethylthiocarbixin*, F. 123°, ist identisch mit dem von E. FISCHER u. BESTHORN (1882) durch Einw. von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin dargestellte Phenylmethylsulfocarbizin. Dies macht für das Phenylsulfocarbizin die von FISCHER und BESTHORN angenommene Formel

unwahrscheinlich und führt zu der Formel I., resp. der Formel II.



I.



II.

für das Phenylmethylthiocarbizin. Die Richtigkeit dieser Formeln wird durch die Umwandlung der Verbb. mittels Kalischmelze in Amido-o-thiophenol, resp. Methylamido-o-thiophenol bewiesen. Das bei Behandlung von Phenylmethylthiocarbizin mit Jodmethyl in alkohol. Lsg. entstehende Phenylmethylthiocarbizoniumjodid schm. bei 280° unter Zers. Durch Behandlung mit Brom in Chlf.-Lsg. wird Phenylmethylthiocarbizin in das Prod. $Br.C_6H_3.N.CH_3.N : CH.S$ umgewandelt, beim Erwärmen mit HNO_3, D. 1,4, in das Dinitrophenylmethylthiocarbizin, $(NO_2)_2.C_6H_2.NCH_3.N : CH.S$, F. 250°, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. — Analog der Dimethylverb., aber nicht so leicht als diese, bildet sich das *Diphenylmethyläthylthiosemicarbazid*, $C_6H_5NC_2H_5.CS.NH.NCH_3.C_6H_5$, F. 83—84°. Die Kombination von Phenylmethylhydrazin mit Anilin durch CS_2 zu einem Semicarbazid ergab das von E. FISCHER (1877) dargestellte, bei 154° schm. *Diphenyldimethylsulfosemicarbazid.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 861—68. 9/4.) BODLÄNDER.

A. Haller und **Minguin**, *Zwei isomere Methylcyancampher.* HALLER hat früher (**92**. II. 415) gezeigt, daß die alkylierten Cyancampher das Alkyl als Chlorwasserstoffäther bei Einwirkung von konzentrierter HCl verlieren, woraus die Formel $C_8H_{14}<\overset{C.CN}{\underset{COR}{\|}}$ abgeleitet wurde. Die fortgesetzte Unters. des Methylcyancamphers hat nun gezeigt, daß diese bis jetzt nur als Fl. darstellbare Verb. ein Gemisch zweier isomerer Körper ist, von denen der eine die angegebene allgemeine Formel hat, während der andere eine andere Konstitution besitzt. Kühlt man den Methylcyancampher einige Zeit unter 8° ab, so scheiden sich Krystalle ab, die von der flüssig bleibenden Mutterlauge getrennt und umkrystallisiert werden. Sie schm. bei 63° und haben das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +150{,}8°$. Wss. Salzsäure zersetzt sie quantitativ in Methylchlorid und Cyancampher, Brom giebt Methylbromid u. Brom-

cyancampher, identisch mit dem, den man erhält, wenn man eine Lsg. des Cy… camphers in Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt. Eine alkoh. Lsg. von K… verwandelt diesen Methylcyancampher in Hydroxycamphocarbonsäure mit den Eig… schaften der Säure, die man aus Cyancampher durch Einw. von Alkalien erhält. V… bezeichnen diesen Methylcyancampher, der unzweifelhaft eine der oben gegeb… allgemeinen entsprechende Formel hat, mit β.

Die Mutterlauge, aus der diese β-Verb. auskrystallisiert ist, enthält noch gewi… Mengen derselben, von der sie sich aber befreien läfst, wenn man sie mit HCl b… handelt, wodurch die β-Verb. zers. wird. Das Prod., das übrig bleibt, nennen V… *α-Methylcyancampher*. Derselbe stellt eine dickliche Flüssigkeit dar, $[\alpha]_D = +90{,}1°$… Manchmal setzen sich daraus gelbe, weiche Krystalle ab, die zwischen 38—45° schm… und dasselbe Drehungsvermögen haben, wie die Fl. HCl ist in der Kälte auf di… Verb. ohne Einw. Bei Einw. von alkoh. Kali entsteht Ammoniak u. *Methylhydro… camphocarbonsäure*, das höhere Homologe der Hydroxycamphocarbonsäure. Di… Säure schm. bei 175° und hat $[\alpha]_D = +26{,}31°$.

Die beiden Verbb. α und β lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

α-Verb. $\quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\\CO\end{matrix}$ und β-Verb. $\quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CN\\\|\\CO.CH_3\end{matrix}$,

womit die oben erwähnten Thatsachen sämtlich im Einklange stehen. (C. r. … 690—93. [27/3.*].) Sachse.

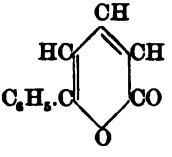
C. Böttinger, *Über einige Abkömmlinge des α-Naphtylamins*. Dichloracet… naphtalid wird dargestellt durch Erwärmen gleicher Moleküle von Dichloressigsäure… und α-Naphtylamin. Der in W. unl. Körper scheidet sich aus A. und Ä. in fa… losen Krystallen ab, F. 164°, und wird beim Kochen mit Lauge und Erhitzen … Phenylhydrazin gespalten. Wird Dichloressigsäure u. Phenylhydrazin in Ä. vermisch… so scheidet sich Dichloressigsäurephenylhydrazin, F. 105°, ab. Glycerinsäure-… naphtalid entsteht, wenn 3,5 g Glycerinsäure, D. 1,27, und 3 g α-Naphtylamin vo… sichtig erhitzt werden, F. 137°, in W. unl. Weinsäure-α-naphtalid entsteht, wen… Weinsäure u. α-Naphtylamin im Verhältnisse von 1 : 2 mit A. geschmolzen werd… F. 210°. Das α-Naphtylamincitrat, F. 146°, und das α-Naphtylamintartrat besitz… einen brennenden, die Zunge lähmenden Geschmack. (Chem.-Ztg. **18**. 483—84. 4… Mühlert.

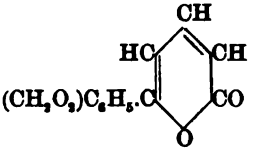
E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Das Vorkommen von Trigonellin in den Sa… von Pisum sativum und Cannabis sativa*. Vor einigen Jahren hat Schulze aus d… Samen der Erbse neben Cholin eine Base dargestellt, deren weitere Unters. dam… der geringen verfügbaren Menge wegen unterbleiben mufste. Vff. haben nun gröf… Mengen dieser Base dargestellt und weisen nun nach, dafs dieselbe identisch ist m… dem von Jahns aus den Samen von Trigonella foenum graecum dargestell… *Trigonellin* (vgl. **88**. 109). Das Trigonellin ist seinerseits, wie Jahns ebenfalls nac… gewiesen, identisch mit dem Methylbetaïn der Nikotinsäure. Auch in den Ha… samen kommt Trigonellin neben Cholin vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 769 bis… 770. 9/4. [19/3.*].) Sachse.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Ein neuer Bestandteil der wahren Cotorind…* Der neue Körper zeigt in seinem Verhalten grofse Ähnlichkeit mit dem Paracotoïn, … dem die Formel $(CH_2O_2)C_6H_5.C_6H_8O_2$ zuzuschreiben ist. Dem neuen Körper fehlt … dagegen die Dioxymethylengruppe CH_2O_2, u. es mufs ihm die Formel $C_6H_5.C_6H_9O_3$ … zugeschrieben werden. Vff. haben von diesem Körper eine Br-Verb., $C_{11}H_7BrO_4$, u… eine Nitroverbindung, $C_{11}H_7(NO_2)O_4$, dargestellt. Mit Phenylhydrazin erhält man

$C_{28}H_{22}N_4O$. Bei Behandlung des Paracotoins mit Kali erhält man je nach der Art der Behandlung Acetopiperon oder Piperonylsäure. Analoge Prodd., nämlich Acetophenon und Benzoësäure, waren bei derselben Behandlung aus der neuen Verb. zu erwarten, wenn die aufgestellte Formel richtig war. Der Vers. bestätigte diese Erwartung. Durch Einw. von konz. HCl scheint der neue Körper in ein Polymeres der einfachen Formel $C_{11}H_8O_2$ überzugehen. Bei Einw. von Jodmethyl in Ggw. von Alkali verhält sich der neue Körper ganz wie das Paracotoin. Dieses giebt Dimethylparacotoin, das beim Kochen mit wss. Kali in Homoacetopiperon übergeht. Der neue Körper giebt eine Dimethylverbindung, die dann Äthylphenylketon, $C_6H_5.CO.C_2H_5$, giebt.

Das Paracotoin und die neue Verb. haben den gemeinschaftlichen Rest $C_6H_3O_2$ unbekannter Konstitution. Man darf annehmen, daſs diese Gruppe $C_6H_3O_2$ ringförmig nach Art des Cumalins gestaltet sei. Die beiden Verbb. wären somit als Cumalinderivate aufzufassen, denen folgende Formeln zukämen:





Die neue Verb. wäre demach *Phenylcumalin* und das Paracotoin *Dioxymethylenphenylcumalin* zu benennen. Obwohl Vff. nicht im stande waren, einen direkten Beweis für die Cumalinnatur beider Verbb. zu erbringen, so halten sie doch diese Konstitutionsformeln für sehr wahrscheinlich.

Zum Schlusse bemerken Vff. noch, daſs das Dicotoin von Jobst u. Hesse wahrscheinlicherweise ein Gemenge von Cotoin u. Phenylcumalin sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 841—50. 8/4. [19/3.*] Bologna.) Sachsse.

A. Ladenburg, *Über das Isopipecolin und den asymmetrischen Stickstoff*. Der Vf. hat (**93**. I. 538. 890) neben dem durch die Theorie angezeigten Isomeren, d-, l- und r-Coniin ein *Isoconiin* dargestellt, dessen Existenz wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatoms bedingt ist. Der Versuch, Stickstoffverbb., die kein asymmetrisches C-Atom besitzen, in optisch-isomere Körper zu spalten, hat bisher beim Methylanilin, Tetrahydropyridin, Tetrahydrochinolin und *Tetrahydroisochinolin* zu keinen positiven Ergebnissen geführt. Das Ditartrat der letzteren Base bildet bei 140—142° schm., gut ausgebildete Krystalle, die nach H. Traube rhombisch-hemiëdrisch krystallisieren ($a : b : c = 0{,}95008 : 1 : 1{,}80913$). — Um nachzuweisen, daſs die bei der Dest. von d-α-Pipecolinchlorhydrat mit Zinkstaub entstehende schwächer drehende Base nicht ein Gemenge von *l-Pipecolin* mit racemischem Pipecolin sei, wurde ein ν-Methylderivat derselben dargestellt. Es wurde vorausgesetzt, daſs die Drehung eines Methylderivates von d-Pipecolin zu der des entspr. Derivates von l-Pipecolin im Verhältnis der Drehungen der reinen Basen stünde, u. daſs die Drehung einer Methylverb. eines jenen isomeren Pipecolins eine andere sein müſste, als die Drehung einer aus einem Gemenge von d- und l-Pipecolin bereiteten Methylverb. In Wirklichkeit findet die vorausgesetzte Proportionalität nicht genau statt, da α_D des d-ν-Methyl-α-pipecolins vom F. 128—131°, 64,99°, α_D des Prod. aus d-Pipecolin —33,6° beträgt, während die Drehungen der Pipecoline 36,4 u. —17,4° betragen. Das durch Zinkstaubdestillation erhaltene Pipecolin hat α_D 32,7° u. sein ν-Methylderivat 63,4°. Der Versuch ist, weil die Abweichungen von den für eine Mischung berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen liegen, nicht entscheidend. Der Beweis, daſs das Produkt der Zinkstaubdestillation kein Gemenge von d- mit racemischem Pipecolin sei, wurde dadurch geführt, daſs bei der Umwandlung in das

Ditartrat das gesamte Prod., ohne einen Sirup zu hinterlassen, krystallisierte, und daſs schon die ersten Krystallisationen eine Base ergaben, deren Drehungswinkel 29,2° betrug, während, wenn ein Gemisch vorgelegen hätte, aus der ersten Krystallisation reines d-Pipecolin mit einem Drehungswinkel von 31,87° hätte erhalten werden müssen; andererseits lieferten die letzten Krystallisationen eine Base, deren Drehung 10° stärker war, als berechnet wurde, wenn das Destillationsprod. ein Gemisch von d- und l-Pipecolin wäre. Es ist also jeder Zweifel an der Existenz des Isopipecolins beseitigt u. wahrscheinlich gemacht, daſs alle α-substituierten Pyridinbasen bei der Zinkstaubdestillation ihrer Chlorhydrate in Isoverbb. übergehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 853—58. 9/4. Breslau.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Über reines d-Coniin.* Die Drehung des d-Coniins wurde früher zu α_D = 13,8° angegeben; durch Umkrystallisation des Ditartrats eines neuerdings erhaltenen reineren d-Coniins wurde ein Salz vom F. 56° erhalten, aus dem die Base mit K. 166—167° und α_D = 15,6° regeneriert wurde. Genau die letztgenannte Zahl hat SCHIFF für das Drehungsvermögen des Coniins angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 858—59. 9/4.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Über die Krystallformen des Isoconiinplatins.* Das Platindoppelsalz des Isoconiins ist dimorph und krystallisiert nach Messungen von Milch rhombisch (a : b : c = 0,6971 : 1 : 0,38145), F. 175°, und monoklin (a : b : c = 1,3919 : 1 : 1,0570; β = 94° 30′), F. 160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 859—61. 9/4.) BODL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Rudolf Emmerich, *Bericht über Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der bakteriologischen Wasseruntersuchung II.* (Forts. v. S. 279.) Auf Grund der bakteriologischen Unters. des W. allein kann ein Gutachten über die Brauchbarkeit desselben zu Trink- und Nutzzwecken nicht abgegeben werden, zumal da nicht, wo es sich um die Wasserversorgung ganzer Städte handelt. Im letzteren Falle ist ein Zusammenarbeiten des Hygienikers mit dem Geologen und Ingenieur schon bei den Vorarbeiten nötig. Bakteriologische Unterss. treten in solchen Fällen an Bedeutung zurück gegenüber chemischen und geologischen Unterss., da nach den Beobachtungen PASTEUR's, die von C. FRÄNKEL bestätigt worden sind, das durch jungfräulichen Boden filtrierte Grundwasser keimfrei ist. Immerhin ist zu erwägen, daſs selbst ein gut gereinigtes Grundwasser an der Entnahmestelle, im Sammelreservoir und in den Hauptleitungen nachträglich verunreinigt werden kann.

Die Entnahme von Wasserproben zur bakteriologischen Unters. hat mit äuſserster Sorgfalt zu geschehen. Am besten wird die Aussaat abgemessener Wassermengen in Nährmedien an der Entnahmestelle selbst ausgeführt. Wenn dies nicht angängig ist, so hat man sterilisierte Proberöhrchen zu verwenden, für welche Vf. an Stelle der von PASTEUR-FLÜGGE angegebenen Kolben zwei andere Formen in Vorschlag bringt. Form 1 stellt eine Kugelröhre mit aufgebogenen Schenkeln dar; der kürzere linke Schenkel ist nach oben kapillarisch ausgezogen, der längere, weitere rechte Schenkel ist in der Mitte kapillarisch verengt. Das offene Ende der letzteren Schenkelröhre wird mit einem Wattepfropf armiert und die Proberöhre im Trockenluftsterilisator bei 160° sterilisiert, eventuell über eine Flamme bis zur Bräunung des Wattepfropfs flambiert. An der Endstelle wird dieser Schenkel gut flambiert und dann das Ende mit einer ausgeglühten Zange abgebrochen. Alsdann saugt man mittels eines auf den längeren Schenkel aufgesetzten Gummischlauches das Gefäſs voll W., schm. die kapillaren Stellen zu und versendet die Gefäſse, je zwei für eine Probe W., in Eis verpackt nach dem Laboratorium. Form 2, ein

cylindrisches Standgefäfs, ist Form 1 im Prinzip völlig gleich. (Forschungsber. über Lebensmittel 1. 84—86. München. Hyg. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

L. Grimbert, *Anaërobe Gärung durch den „Bacillus orthobutylicus"; ihre Variationen unter gewissen biologischen Einflüssen.* Der Bacillus orthobutylicus ist ein anaërobiotischer Mikroorganismus, den Vf. im Boden gefunden hat, u. der zugleich bei der Gärung des Calciumtartrates mitwirkt. Seine Sporen widerstehen einer Temperatur von 100° 1 Minute lang u. von 80° C. 10 Minuten lang. Er zersetzt Glycerin, Mannit, Glykose, invertierten Zucker, Saccharose, Maltose, Laktose, Galaktose, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin, ist ohne Einw. auf Trehalose, Erythrit und Calciumlaktat, bildet normalen Butylalkohol, normale Buttersäure, Essigsäure, CO_2 und H_2. Vom Bac. butyricus Pasteur und Bac. Amylobacter Van TIEGHEM unterscheidet er sich durch seine Form und seine Stoffwechselprodukte, ebenso von Bac. butylic. FITZ u. Bac. amylozym. PERDRIX durch sein Vermögen, Butylalkohol zu bilden. Als Nährlsg. für die Versuche diente dem Vf. 0,4 Ammoniumphosphat, 0,4 $MgSO_4$, 0,2 Kaliumphosphat, 0,2 $(NH_4)_2SO_4$, 0,2 KNO_3, 2,5 Pepton in 1 l W.; hierzu wurde die gärungsfähige Verb. in einer Menge von 3—5% hinzugefügt, bisweilen mit etwas Calciumcarbonat. Ist letzteres vorhanden, so kann die Gärung eine vollständige sein, anderenfalls hört sie infolge der Bildung von Säuren schnell auf. Die Bildung des Butylalkohols nimmt mit der Dauer der Gärung zu, Essigsäure u. Buttersäure nehmen dabei ab. Die Zersetzungsprodukte sind auf den verschiedenen gärungsfähigen Stoffen nicht die gleichen; sie hängen ab von dem Alter der Kultur und der Generation. Auf Inulin liefert der Bac. orthobutyl. nur sehr wenig Butylalkohol (3—4%); sobald man sechs hintereinanderfolgende Passagen auf Inulin macht, erwerben die nunmehr erzogenen Generationen die Fähigkeit, aus Glykose bis 20% Butylalkohol zu erzeugen, also beträchtlich mehr, als wenn sie einzig und allein nur auf Glykose gezüchtet worden waren (8—10% A. im Mittel). Hat der Bacillus mehrere Passagen über Glykose durchgemacht, so gewinnt er nicht nur seine ursprünglichen Eigenschaften wieder, sondern produziert dann selbst auf Inulin grofse Mengen normalen Butylalkohol. Diese Thatsache erklärt Vf. dadurch, dafs er annimmt, dafs nicht jedes einzelne Individuum das gleiche Gärungsvermögen besitzt, sondern dafs die eine Zelle also mehr, die andere wieder weniger Produkte erzeugt. Die gefundenen Mengen der Stoffwechselprodukte stellen aber die Summe dar, welche von der gesamten Anzahl der Individuen hervorgebracht wird.

Der Bac. orthobutylicus scheidet eine der Amylase analoge Diastase ab, welche Stärke in Maltose und Dextrin verwandelt; letzteres wird durch den Bac. in Maltose übergeführt, so dafs man schliefslich nur eine einzige Umwandlungsphase der Stärke vor sich zu haben glaubt. Inulin wird aufgezehrt, ohne saccharifiziert zu werden; bei der Fermentation des Invertzuckers ist es die Glykose, die vom Bacillus verändert wird. Saccharose gärt ohne vorherige Inversion, ebenso Maltose u. Laktose. Glycerin zerfällt aufser in Essigsäure, Buttersäure und Butylalkohol in eine geringe Menge linksdrehender Milchsäure. Galaktose, Arabinose und Mannit verhalten sich wie die Glykose. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 281—88. 15/3.) PROSKAUER.

Kolle, *Beiträge zu den experimentellen Cholerastudien an Meerschweinchen.* Bei der Technik der intraperitonealen Injektion sind gewisse Fehlerquellen zu beachten; die hauptsächlichste derselben ist eine Verletzung des Darmes. In diesem Falle treten gröfsere Mengen von Cholerabakterien nach intraperitonealer Injektion im Darme auf. Bei tadellos gelungener intraperitonealer Injektion finden sich bei ca. 80% der Versuchstiere im Darm Cholerabakterien nicht vor, in ca. 20% in so minimaler Menge, dafs es mit dem Mikroskop nicht gelingt, sie nachzuweisen. Bei Anwendung von solchen Methoden, die eine Verletzung des Darmes ausschliefsen, nach Injektion in die Pleura, das subkutane Gewebe, direkt in die Blutbahn, in die Bauchhöhle durch

Laparatomie, erhält man bezüglich des Auftretens der Cholerabakterien im Darmka der Versuchstiere ungefähr die gleichen Resultate. Der Weg für die Choleravibrion auf dem sie vom Orte der Injektion in den Darm gelangen, scheint demnach d Blutbahn zu sein. Ob sie sich wirklich im Lumen des Darmes finden oder nur den Blutkapillaren der Schleimhaut enthalten sind, ist mit völliger Sicherheit nic zu entscheiden. Die hauptsächlichste Bedingung für das Vorkommen der Vibrion im Blute und im Darme nach intraperitonealer Injektion sind Dosen, für welche d bakterienfeindlichen Agenzien im Meerschweinchenkörper, speziell im Blute, nic ausreichend sind.

Bei richtiger Dosierung gelingt es, mit Choleravibrionen vom Peritoneum aus b Meerschweinchen eine tödliche Krankheit hervorzurufen, ohne dafs, aufser im Per neum, Choleravibrionen sich im Darm, Blut u. den Organen finden u. dort patholog anatomische Veränderungen bewirken. Auch das Peritoneum erwies sich dann stet wenn die Dosis letalis getroffen wird. Dieser Intoxikationsprozefs beim Meerschweinch ist das Analogon des Stadium algidum der Cholera beim Menschen. Die Hüppe'sch Behauptung, dafs die Ansiedelung der Cholerabakterien im Darm der Meerschweinch nach intraperitonealer oder subkutaner Einverleibung zur Erzeugung einer Erkrankung nötig sei, entbehrt jeder Grundlage.

In die Carotis der Meerschweinchen eingeführte lebende Choleravibrionen gehen im Blute rasch zu Grunde und führen eine rapide Intoxikation herbei. Im Darm finden sich nach Einführung in die Blutbahn die Vibrionen in einem Teil der Fäll gar nicht, in einem Teil in relativ sehr geringer Menge. (Z. Hyg. **16**. 329—61. Mü [20/1.] Inst. f. Infektionskr. Berlin.) Proskauer.

Zenthöfer, *Über das Verhalten von Cholerakulturen in Hühnereiern.* Veranlassung zu dieser Arbeit gaben die Unterss. von Scholl u. Hüppe (**92**. II. 795) u. Wien und Gruber (**93**. I. 48), welche Vf. einer Nachprüfung unterzog. Es ergab sich dafs in Hühnereiern, in denen die Cholerabakterien thatsächlich in Reinkultur durch die mkr. und kulturelle Unters. nachweisbar waren, sich in keinem Falle so viel H_2S entwickelt hatte, dafs dieser durch Bildung von HgS auf der Schale oder durch den Geruchsinn sich verraten hätte. Das Eigelb hatte seine normale honiggelbe Farbe bewahrt, das Eiweifs war leicht getrübt und verflüssigt. Überall dort, wo H_2S in gröfseren Mengen im Eiinhalt vorhanden war, wies die genauere Untersu. die Gegenwart fremder verunreinigender Bakterienarten nach, welche an Zahl die regelmäfsig nur spärlichen Cholerabacillen oft gewaltig überragten. Die Gelatineplattenmethode ist für die Feststellung der Reinheit der Eikulturen nicht mafsgebend, da ein Teil der verunreinigenden Bakterienarten unter diesen Verhältnissen nicht zur Entwickelung gelangt. (Z. Hyg. **16**. 362—67. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) Proskauer.

E. Schild, *Eine Typhusepidemie mit nachweisbarer Entstehungsursache und die Diagnose des Typhusbacillus mittels Formalin.* Es handelt sich hier um die Typhusepidemie in Seehausen, unweit Magdeburg. Es gelang dem Vf., im W. von zwei Brunnen aus genanntem Orte Typhusbacillen neben Bact. coli nachzuweisen, ein dritter Brunnen war frei davon. Die Epidemie war nur auf ein kleines strichförmiges Gebiet von Seehausen beschränkt; die Bewohner dieses Teiles hatten ihr Trinkwasser aus den beiden infizierten Brunnen entnommen. Letztere lagen in unmittelbarer Nähe eines kleinen Wasserlaufes, waren Kesselbrunnen und liefsen durch Fugen und Risse im Mauerwerk eine direkte Kommunikation mit dem Wasserlaufe erkennen. Die Infektion der Brunnen war also mit gröfster Wahrscheinlichkeit durch das W. des Kanales geschehen, in welchen mutmafslich Typhusdejektionen hineingeraten waren.

Die Typhusbacillen zeigen eine geringere Widerstandsfähigkeit Formalindämpfen gegenüber als Bakterium coli u. Wasserbakterien (S. 162). Vf. wendet zur Diagnose der Typhusbacillen eine Formalinbouillon mit 1:7000 Formalingehalt an. Wird dieselbe mit

Dejektionen geimpft, so ist ein wiederholtes Klarbleiben solcher Bouillon entscheidend für Typhus, eine Trübung dagegen für Bacterium coli. Stammt die Kultur aus dem W., so ist das Klarbleiben nicht für Typhus entscheidend, weil vielleicht andere ähnliche W.-Bakterien ebenfalls nicht darin gedeihen, wohl aber ist eine Trübung entscheidend gegen Typhus. Dieser Unterschied zeigt aufs neue, dafs man es im Typhusbacillus mit einer besonderen spezifischen Art zu thun hat, und dafs die Identifizierung desselben mit dem Bacterium coli, wie sie von ROUX, RODET, WURTZ, HERRMANN vertreten wird, immer mehr an Wahrscheinlichkeit verliert. — Auf Formalingelatine von 1 : 13000 gingen weder Stich- noch Plattenkulturen von Typhusbacillen an, dagegen entwickelten sich das Bacterium coli und das Wasserbakterium noch auf Gelatine mit 1 : 3000 Formalingehalt. Auf solcher Gelatine zeigten die Bacterium coli-Kolonien ein eigenartiges Wachstum; sie hatten ihre charakteristische glattrandige, runde oder wetzsteinförmige Form verloren und erschienen bald wurst-, bald semmelförmig, bald gelappt, aufserdem sehr stark braun gefärbt. Milzbrandsporen gingen in einer Formalinlsg. 1 : 1000 nach einer Stunde zu Grunde. (Z. Hyg. **16**. 368—84. Magdeburg.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

J. Eiger, *Über den Gehalt an Ätherschwefelsäuren im Harn bei einigen Krankheiten, besonders bei Leberkrankheiten, und über den Einfluſs einiger antiseptischer Mittel auf die Ausscheidung dieser Säuren.* Bei den meisten Leberkrankheiten war eine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren im Harn vorhanden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Fähigkeit der Leber, die aromatischen Körper zu oxydieren. Bei starken Durchfällen war die Menge der Ätherschwefelsäuren im Harn verringert, wohl infolge der raschen mechanischen Entfernung der Fäulnisprodukte aus dem Darm. Beim Darmkatarrh war sie erhöht, desgleichen bei Nierenentzündungen, besonders den chronischen.

Die Darmfäulnis wird beeinfluſst durch α- und β-Naphtol, Salzsäure, H_3PO_4, H_2SO_4, u. zwar unter gleichzeitiger Vermehrung der Gesamtschwefelsäure des Harns. Chininnitrat u. Milchsäure wirkten ebenfalls desinfizierend ein, Calomel wirkte nicht immer gleich. Wenn die Darmfäulnis durch letzteres herabgesetzt wurde, so kann seine Wirkung ebenso gut auch eine mechanische gewesen sein, indem es heftige Durchfälle hervorrief. H_2O_2 vergröſserte die Ätherschwefelsäureausscheidung. Andere von den Patienten eingenommene Medikamente, wie Kaliumjodid, Arsen, Ipecacuanha, Digitalis, Convallaria, Adonis vernalis, Opium, Morphium, Codeïn und Bism. salicyl. äuſserten keinen Einfluſs auf die Darmfäulnis. Tierverss. machen es wahrscheinlich, dafs hauptsächlich die Leberzellen und im gewissen Grade auch das Blut die Oxydation des Phenols bewirken. (Pharm. Z. f. Rufsland **23**. 149—51. 6/3.) PROSK.

Isaeff, *Untersuchungen über die künstliche Immunität gegen Cholera.* Die intraperitonealen oder subkutanen Injektionen von Blutserum normaler Menschen, sowie auch von verschiedenen sauren, alkal. oder neutralen Fll. verleihen Meerschweinchen eine gewisse Resistenz gegen die intraperitoneale Cholerainfektion. Diese Widerstandsfähigkeit äufsert sich schwach und vorübergehend, und deswegen darf sie mit der wahren Immunität der mit bakteriellen Choleraprodukten vaccinierten Meerschweinchen nicht identifiziert werden. Die gegen Cholera vaccinierten Tiere erlangen trotz ihrer hohen Unempfänglichkeit gegen die Infektion mit lebenden Vibrionen keine Immunität gegen die Toxine desselben Vibrio. Das Blut gegen Cholera immunisierter Meerschweinchen besitzt keine antitoxische Eigenschaft; die maximale Choleratoxindosis, welche die immunisierten Meerschweinchen vertragen können, ist nicht höher, als die der Kontrolltiere, und nur sehr wenig gröfser, als die Maximaldosis

des von ihnen gerade noch vertragenen intraperitoneal injizierten lebenden Cholera-virus. Das Blut von gegen Cholera sorgfältig immunisierten Meerschweinchen hat spezifische, sehr stark ausgesprochene immunisierende und in gewissem Sinne auch heilende Eigenschaften. Dasselbe ist vom Blute der Cholerarekonvaleszenten zu unterscheiden; die Eigenschaft tritt erst gegen Ende der dritten Woche nach der Erkrankung hervor und verschwindet wieder 2—3 Monate später völlig.

Die Zellenreaktion, welche in der Phagocytosis ihren Ausdruck findet, spielt eine Hauptrolle im Schutzprozesse des Organismus derjenigen Meerschweinchen, welche durch Injektionen von Bouillon, NaCl-Lsg. und verschiedener anderer Fll. gegen Cholerainfektion geschützt sind. Auch in der Immunität der Meerschweinchen gegen intraperitoneale Cholerainfektion wird der Phagocytose eine nicht unbedeutende Rolle zuzuschreiben sein. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daſs hierbei auch die bakterizide Wirkung anderer Faktoren nicht zu leugnen ist, denn die Resistenz der Meerschweinchen, in deren Organismus die Leuko- und Phagocytosis durch Injektionen von verschiedenen sauren, neutralen etc. Fll. hervorgerufen sind, ist geringfügig und vorübergehend im Vergleiche mit der Immunität, welche die Meerschweinchen nach Injektionen von bakteriellen Produkten des Choleravibrios erlangen. (Z. Hyg. 16, 287—328. März. [20/1.] Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) Proskauer.

Homeyer, *Chemische Beobachtungen bei Äthernarkosen.* Bei der Ausführung mehrerer Äthernarkosen in einem mit Gaslicht beleuchteten Operationssaale wurde die Beobachtung gemacht, daſs Gase auftraten, welche die Schleimhäute der Augen, der Nase und des Rachens in hohem Maſse angriffen. Diese Wirkung ist, wie festgestellt wurde, auf die Bildung gröſserer Mengen von *Acetylen* zurückzuführen, welches durch unvollkommene Verbrennung der Ätherdämpfe an den Gasflammen entstanden war. Eine Kohlensäurebestimmung in der Luft ergab, daſs dieselbe 0,4 Volumprozente — ca. zehnmal mehr als normal — enthielt. Vom chemischen Standpunkte aus wäre hiernach bei Äthernarkosen zu beachten, daſs dieselben bei Gaslicht nur in ausgiebig ventilierten Räumen stattfinden können, oder daſs der Operationsraum mit geschlossenen Beleuchtungskörpern zu erhellen ist. (Apoth.-Ztg. 9. 25. 239. Frankfurt a. M.) Meyer.

Analytische Chemie.

Max Lehmann, *Extraktionsmühle.* Werden ölhaltige Samen vor der Ölextraktion in einer Mühle zerkleinert, so bleiben in der Mühle immer schon kleine Mengen Öles haften, was entweder zu Analysenfehlern Veranlassung giebt oder eine umständliche Reinigung der Mühle notwendig macht. Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat Vf. eine Mühle konstruiert, welche klein genug ist, um nach beendeter Zerkleinerung der Samen samt diesen in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat eingeführt werden zu können. Sie besteht (Fig. 89) aus einem Cylinder *a* aus starkem Weiſsblech, in welchen mittels Bajonettverschluſs *g* ein von unten einzuschiebender trichterförmiger Siebeinsatz *b* mit Verschluſskappe *c* festgehalten wird. In den Siebeinsatz liegt die geriffelte konische Walze *d*. Dieselbe trägt einen gleichfalls mit Bajonettverschluſs *h* aufzusetzenden Deckel *i* und einen Schaft *f* mit Spiralfeder *e*, an welchen die Kurbel *k* befestigt wird. Beim Gebrauch werden ca. 5 *g* der zu untersuchenden Samen nach Abnahme des Deckels in den zwischen Walze und Deckel befindlichen Hohlraum geschüttet. Nach Schlieſsen des Deckels läſst man durch geringes Hochziehen der Walze die Samen in den Zwischenraum zwischen Walze und Trichter hinabgleiten, vermahlt nun die Substanz, nimmt Deckel und Kurbel ab und dreht den Bodeneinsatz um 1—2 mm, wodurch am unteren Ende des Cylinders eine siebartige Öffnung entsteht, welche das Abflieſsen der Öllag. während

der Extraktion ermöglicht. Man rollt nun die Mühle in Filtrierpapier ein, steckt sie in einen SOXHLET'schen Apparat und führt auf gewöhnliche Weise die Extraktion aus. (Chem.-Ztg. **18**. 412—13. 21/3.) MUHLERT.

H. Petrzilka, *Wechselhahn für Apparate zur Gasanalyse, besonders für den Orsat'schen Apparat.* Der vom Vf. erfundene Hahn (Fig. 90) besitzt eine Deltabohrung, welche bewirkt, dafs die Verb. nach der Gasmefsröhre in jeder Stellung offen ist, während auf der anderen Seite die Verb. jedesmal nur mit einem Absorptionsgefäfs hergestellt ist in der Richtung, welche der Hahngriff anzeigt. An Stelle der Deltabohrung kann auch eine Verbindungsrinne treten. Die Gasprobe wird direkt durch

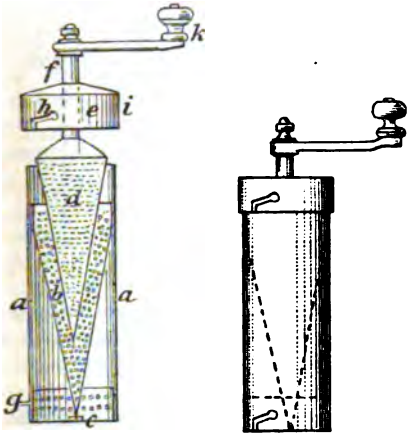


Fig. 89.

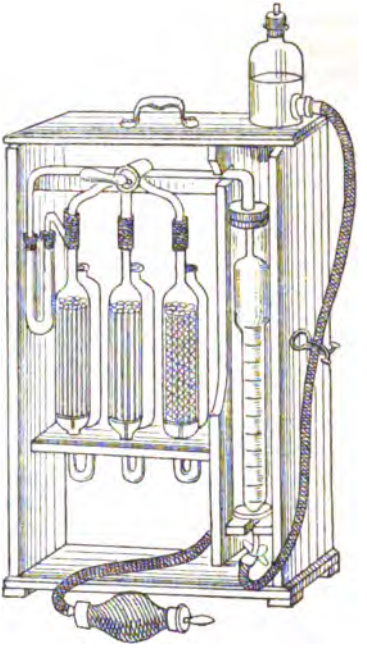


Fig. 90.

die Bürette angesogen, wozu an seinem unteren Ende ein mit Quetschhahn zu verschliefsendes Ansatzrohr sitzt, welches mit einem Gummiaspirator verbunden wird. Der Hahn soll die Möglichkeit einer falschen Verbindung ausschliefsen. Wird geliefert von EHRHARDT & METZGER, Darmstadt. (Chem.-Ztg. **18**. 448. 28/3.) MUHLERT.

P. N. Raikow, *Verbesserung an den analytisch-titrimetrischen Fällungsmethoden.* Vf. wendet CS_2, Chlf. u. dgl. als Klärer an, um den sich bildenden Nd. zu Boden zu reifsen, u. so den Endpunkt der Titration genau beobachten zu können. (Chem.-Ztg. **18**. 484—85. 4/4.) MUHLERT.

A. Hellich, *Beitrag zur Prüfung des Kalisalpeters.* Um im Kalisalpeter Cl, welches nicht als Chlorid, sondern als Sesquichlorat vorhanden ist, nachzuweisen, giebt Vf. folgende Methode an. 10 g Salpeter und 0,5 g gepulverter Pyrolusit (Cl-frei) werden so lange erhitzt, bis die Schmelze grün ist, worauf in 50 ccm W. gel., mit 20 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und filtriert wird. Im Filtrat kann Cl auf übliche Weise bestimmt werden. Mehr als 20 Salpetersorten, darunter auch „chemisch reine", gaben

diese Rk. Als Chlorat war das Cl nicht vorhanden, da mit H_2SO_4 keine Gelbfärbung eintrat. (Chem.-Ztg. **18**. 485—86. 4/4.) Mühlert

H. Koch, *Zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl.* Vf. hat mit Bezug auf die Arbeit Göttig's: „Unterss. über die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl" (**93**. II. 1104), einen Apparat konstruiert und wendet nachfolgendes Verf. an. Zuerst wird $^1/_2$ Stunde lang Luft, die zur Befreiung von CO_2 und Feuchtigkeit durch eine Waschflasche mit H_2SO_4, zwei Flaschen mit festem Kali, eine leere Flasche u. eine Flasche mit H_2SO_4 geht, durch den unteren Rohransatz in den Verbrennungskolben (Fig. 91) geleitet. Der Kolben besteht aus 2 Tln., dem eigentlichen Kolben und dem Kühler, und hat zwei Rohransätze, einen unteren, zum Einleiten der CO_2-freien Luft und einen oberen, und ist oben trichterförmig erweitert, so daſs Wasserverschluſs hergestellt werden kann. Im Kolben befinden sich 8 g CrO_3 und 130 ccm H_2SO_4 (4 : 3). Die Luft verläſst den Kolben durch den oberen Rohransatz, geht durch ein $CaCl_2$-Rohr, durchstreicht ein Rohr mit glühendem CuO, ein $CaCl_2$-Rohr, ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid u. tritt in den Kaliapparat ein. Indem an diesem angeschmolzenen Röhrchen befindet sich noch ein Schiffchen mit Phosphorsäureanhydrid, damit keine Feuchtigkeit aus dem Kaliapparat verloren geht. Sodann werden 2 g feine Eisen- oder Stahlspäne, durch einen langen, weiten Glastrichter in den Kolben gebracht, u. langsam zum Sieden erhitzt. Nach $^3/_4$stündigem Kochen wird die Flamme unter dem Kolben verlöscht und $^1/_2$ Stunde lang Luft durch den Apparat geleitet. Die erhaltenen Resultate sind gut, die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen betragen bis höchstens 0,02%. Ebenso kann auch in den Steinkohlen bestimmt werden. (Chem.-Ztg. **18**. 485. 4/4.) Mühlert.

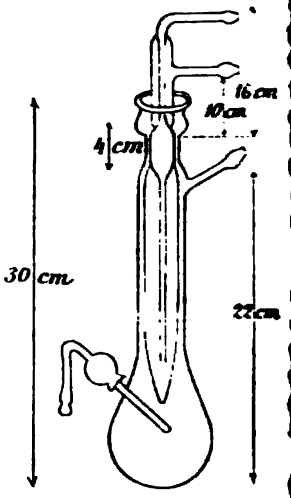


Fig. 91.

Franz Hundeshagen, *Neue Anwendungen in der Alkali- und Acidimetrie. I. Volumetrische Bestimmung der Magnesia, der Phosphorsäure und der Arsensäure durch Titration des Magnesium-Ammoniumphosphats, bezw. -arseniats, sowie der alkalischen Erden in Form der Tripelphosphate.* Gewissen Indikatoren (Kochenille, Tropaeoline etc.) gegenüber reagieren tertiäre und sekundäre Phosphate u. Arseniate alkal., die primären Salze dagegen neutral. Es wird also bei Einw. von SS. auf erstere Reihe von Salzen neutrale Rk. eintreten entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2MgNH_4PO_4 + 4HCl = MgH_4P_2O_8 + MgCl_2 + 2NH_4Cl.$$
$$\text{II.}\quad Ca_3P_2O_8 + 4HCl = CaH_4P_2O_8 + 2CaCl_2.$$

2 Mol. einwertiger S. entsprechen demnach ein Atom Mg oder P, 3 Ca = 4 einwertige S. — a. Magnesia, Phosphorsäure und Arsensäure. Der ca. 0,1 g MgO entsprechende, auf gewöhnliche Weise gefällte Nd. von $MgNH_4PO_4$ wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, dann mit ca. 15—30 ccm NH_3-Fl. von 2½% ebensoviel A. (bis zum Verschwinden der NH_3-Rk.) ausgewaschen, in ein Becherglas gespült, mit 5—15 Tropfen Kochenilletinktur gefärbt und nun tropfenweise Normalsäure zugesetzt. Zuerst, besonders wenn der Nd. lange gestanden hat, verschwindet die saure Rk. nicht sofort, wenn der Nd. verschwunden ist dagegen rascher. Die

...reaktion ist sehr scharf und wird daran erkannt, dafs in der lachsfarben ge... Flüssigkeit durch einen Tropfen S. keine gelberen Strömungen mehr her... werden. Die Genauigkeit der Methode ist eine sehr grofse. — b. Alkal. ... Die Methode ist hier keine allgemein anwendbare. Die alkal. Erden werden ...moniakalischer Lsg. durch Phosphatlsg. zwar vollständig gefällt, aber nur bei ...nd Sr fallen reine Tripelphosphate, sonst in ihrer Zus. wechselnde Gemenge. ...die voluminösen Ndd. zu verdichten, wird eine Zeit lang auf dem Wasserbade ...rmt, zuerst durch Dekantation mit verd. NH_3-Lsg., auf dem Filter später mit ...nd A. gewaschen, dann wie oben titriert, eventuell auch ein Überschufs von ...gesetzt und zurücktitriert. Sehr bequem gestaltet sich die Bestimmung von ...: und Magnesia in einer Operation nach dieser Methode. Man titriert zunächst ...aus den beiden Phosphaten bestehenden Nd., setzt dann eine zur Austreibung ...NH_3 aus dem $MgNH_4PO_4$ mehr als genügende Menge Natron zu, titriert, ver... das NH_3 durch Kochen und titriert wieder. Die Differenz der beiden letzteren ...tionen ergiebt das verjagte NH_3 und, da 1 NH_3 = 1 Mg entspricht, auch die ...ge des vorhanden gewesenen Mg. Die Methode ist dann, wenn ein Bestandteil ...in sehr geringer Menge vorhanden ist, natürlich nicht empfehlenswert. (Chem.-... **18**. 445—47. 28/3.) MUHLERT.

G. Vortmann, *Über die elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts vom ...k.* Vf. hat gezeigt (**93**. II. 1070), dafs Zn, Fe und Co durch Elektrolyse ihrer ...weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge versetzten Lsgg. quantitativ ...immt und auch von Ni getrennt werden können. Statt der damals benutzten ...Akkumulatorzellen wendet man besser nur eine an; es ist dann unnötig, das ...st gefällte Eisen, um es zinkfrei zu erhalten, noch einmal zu lösen und wieder ...fällen.

Trennung des Eisens vom Zink. Die Lsg. der beiden Metalle wird mit ...gen Grammen Kaliumnatriumtartrat versetzt und gelinde erwärmt. Man fügt ...n 10—20%ig. Natronlauge im geringen Überschufs hinzu, ohne zu erhitzen, und ...rwirft die alkal. Lsg. in einer Silberschale der Elektrolyse unter Benutzung einer ...mulatorzelle. Stromstärke 0,07—0,1 Amp. Hat sich das Eisen zum gröfsten ...e abgeschieden, so kann die Ausfällung durch Erwärmen auf 50—60° unterstützt ...den. Statt sich von Zeit zu Zeit mittels Tüpfelprobe von dem Fortschritt, resp. ...punkt der Reaktion zu überzeugen, arbeitet man besser mit mehreren ge...nen Schalen und setzt die Elektrolyse unter zeitweifsem Umgiefsen der ...igkeit in eine neue Schale fort, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Be...ner noch bedient man sich von vornherein einer halbkugelförmigen Glas- oder ...ellanschale, wobei als Anode eine Platinscheibe von 5 cm Durchmesser, als ...hode eine solche von Platin, Silber oder versilbertem Kupferblech dient, welche ...Zeit zu Zeit gegen eine neue gewogene Kathode ausgewechselt wird, bis keine ...ichtszunahme mehr stattfindet. Nach Entfernung des Eisens wird das Zink mit ...m von zwei hintereinander geschalteten Akkumulatorzellen, also mit etwa 4 Volt ...nnung abgeschieden.

Trennung des Kobalts vom Zink. Auch die Fällung des Kobalts aus einer ...al. Weinsäurelsg. geht bei Anwendung von höchstens 2 Volt besser vor sich, als ...4 Volt Spannung; auch kann man verdünntere Natronlauge benutzen, als früher ...geben. Ein Zusatz von Jodkalium ist notwendig, um die Abscheidung von ...Kobaltoxyd in der Anode zu vermindern; vermeiden läfst sich dieselbe nicht ganz, ...Anode mufs deshalb ebenfalls gewogen werden. Die Bedingungen sind im übrigen ...selben, wie bei der Trennung des Eisens vom Zink, nur mufs die Fl. während der ...uer der Abscheidung des Kobalts erwärmt werden. (EZ. 1. 6—8. April. Wien. ...Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

Carl Ullmann, *Apparat zur Braunsteinbestimmung nach der Bunsen'schen Methode.* In ein Becherglas, welches die nötige Menge KJ-Lsg. enthält, wird der Apparat *a* (Fig. 92) gestellt, die KJ-Lsg. aufgesogen und der Hahn versperrt. Das Kölbchen, in welchem sich Braunstein und HCl befinden, wird mit dem Apparat verbunden und erhitzt. Wenn die Cl-Entwicklung beendet ist, wird der Hahn geöffnet, die Fl. sinkt auf das Niveau des Becherglases, der Apparat wird abgespült, und im Becherglase das J titriert. (Chem.-Ztg. **18**. 487. 4/4.) MUHLERT.

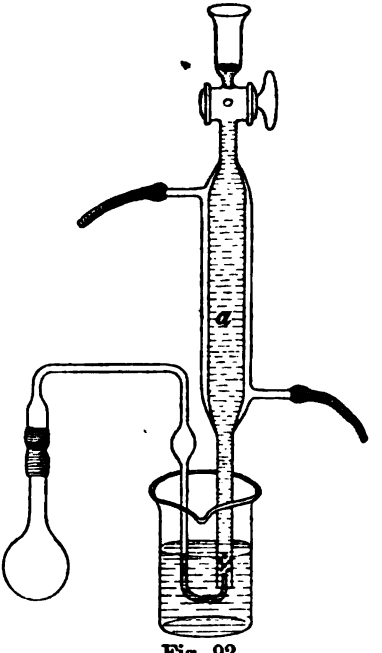


Fig. 92.

L. Grünhut, *Über die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker durch alkalische Kupferlösungen.* NIHOUL hatte kürzlich (**93**. I. 961) empfohlen, das bei diesen Bestimmungen ausgeschiedene Cu_2O durch Abrauchen mit HNO_3 in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen. Vf. warnt vor dieser Methode, da sie leicht zu niedrige Resultate liefert, indem das Cu_2O erst nach 8 bis 10-maligem Abrauchen mit HNO_3 völlig in CuO übergeführt wird. Dieselbe Beobachtung ist übrigens auch schon von anderen Forschern gemacht. Die Wahrnehmung NIHOUL's, daſs basisch salpeters. Kupfer schon bei 200° an Gewicht verliert, hat seinen Grund nicht in einer Verflüchtigung, sondern in einer Abspaltungvon Salpeters. und W. Als einzig zuverlässige Methode bleibt die alte der Filtration über Asbeströhren und folgenden Reduktion im Wasserstoffstrome. (Chem.-Ztg. **18**. 447—48. 28/3.) MUHLERT.

J. Thiel, *Über die quantitative Bestimmung von Theobromin in den Kakaopräparaten.* Vorliegende Arbeit ist lediglich ein Referat über die bisher eingeschlagenen Verff. der Theobrominbestimmung ohne Experimentalkritik. An E. KUNZE's Methode (S. 398) bemängelt Vf., daſs die Ggw. eines Glykosids in den Kakaosamen, das von HILGER nachgewiesen wurde, nicht genügend berücksichtigt worden ist. Auf die Ggw. dieses Glykosids wird dagegen von H. BECKURTS (S. 344) besonderer Wert gelegt. (Forschungsber. über Lebensmittel **1**. 108—12.) HEFELMANN.

Robert Henriques, *Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren.* III. (Vergl. **92**. II. 999; **93**. II. 169. 397. 399.) Bei der Behandlung des Kautschuks mit alkohol. oder wss. Natronlauge nimmt nach den früheren (l. c.) Unterss. des Vfs. der zurückbleibende Kautschuk nicht unbedeutende Mengen Alkali auf. Die Menge dieses Alkalis kann nun auf 2—3% reduziert werden, wenn man eine mehrmalige Extraktion mit kochender, dünner Salzsäure folgen läſst. Die Analyse der Kautschukwaren besteht demnach aus folgenden Bestimmungen: a. Gesamtschwefelgehalt, b. Gesamtasche, c. Gewicht der mit Natronlauge extrahierten Substanz, d. Schwefelgehalt derselben (auf den ursprünglichen Kautschuk berechnet), e. Asche derselben (auf den ursprünglichen Kautschuk berechnet), f. Schwefelgehalt der in Lsg. gegangenen Fettsäuren. — Für die Bestimmung c. werden 1,5—2 g Substanz 2—3 Stunden mit alkoh. Natronlauge gekocht, eventuell zweimal. Für kleine

Mengen in Lsg. gehenden Kautschuks sind stets 2,5% in Abzug zu bringen. Nach der HOLDE'schen Methode (93. I. 866; II. 1112) der Extraktion mit Ä.-A. werden nur Zusätze von fetten Ölen erkannt, die geschwefelten Ölsurrogate dagegen nicht extrahiert. Zur Lsg. von fetten Ölen empfiehlt sich auch das von WEBER (93. II. 1118) vorgeschlagene Gemisch von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Benzol. Zur Extrahierung des in regeneriertem Kautschuk häufig enthaltenen Asphalts läßt sich Nitrobenzol, welches nicht wie Chlf. und Terpentinöl die unangenehme Eigenschaft zeigt, den Kautschuk aufquellen zu machen, verwenden. Man übergießt 1 g der zu untersuchenden Probe im Becherglase mit 30 g Nitrobenzol, läßt 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert, drückt gut aus und wäscht mit Nitrobenzol nach. Der restierende Kautschuk wird dann mit W. ausgekocht, um das anhaftende Nitrobenzol zu verflüchtigen, getrocknet und gewogen. Auch hier sind c. $1^1/_2$% als Löslichkeitsziffer des unvulkanisierten Kautschuks in Abzug zu bringen. Falsche Resultate erhält man mit dieser Methode bei Kautschuk, welcher ungebundenen Schwefel enthält. Es läßt sich aber der Fehler einfach vermeiden, wenn man vorher die Extraktion mit alkohol. Natronlauge vornimmt, wodurch ja auch schon der Schwefel entfernt wird. Asphalt geht bei der Behandlung mit alkoh. Natron nicht in Lsg. Die Löslichkeitsziffer des vulkanisierten Kautschuks für Nitrobenzol ist etwa 3%. Ein Gehalt des Kautschuks an Kienruß würde sich durch eine Bestimmung des Kohlenstoffes erkennen lassen, unter der Annahme, daß reiner Kautschuk etwa der Zus. $C_{10}H_{16}$ entspricht. Für die Trennung des Vulkanisationsschwefels von in Form von Sulfiden oder Sulfaten vorhandenem hatte Vf. früher vorgeschlagen, durch Ausziehen mit Petroleum den Kautschuk samt Schwefel in Lsg. zu bringen. Es hat sich nun gezeigt, daß stark beschwerter Kautschuk auch bei wiederholter Behandlung sich nicht völlig in Petroleum löst. Es ist daher gut, zunächst den fein geraspelten Kautschuk mit verd. SS. zu behandeln, wodurch Sulfide und Carbonate zersetzt und lösliche Salze ausgezogen werden. In dem unl., nun mit Petroleum zu behandelnden Rückstande bleibt dann nur der als Barium- oder Bleisulfat vorhandene Schwefel zurück. Eine Analyse schwarzen, für Gummischuhe verwendeten Kautschuks ergab danach folgendes Resultat:

Bleioxyd			8,45%
Calciumcarbonat			47,81 „
Eisenoxyd und Thonerde			1,70 „
Kieselsäure			0,44 „
Vulkanisationsschwefel	als PbS	0,61	1,50 „
	als $PbSO_4$	0,08	
	frei u. an Kautschuk gebunden	0,81	
Ölsubstanzen			0,95 „
Asphalt			8,46 „
Kienruß			0,39 „
Kautschuk			30,30 „
			100,00%.

(Chem.-Ztg. **18**. 411—12 und 442—44. 21/3. und 28/3.) MUHLERT.

Technische Chemie.

A. Coehn, *Zur technischen Elektrolyse.* Bei der Verwendung elektrolytischer Prozesse kommen für die Verwertung drei Prodd. in Betracht: Die an den Elektroden sich abscheidenden Körper und die durch Entfernung der Ionen oder durch Einw.

derselben veränderte Lsg. Der Idealfall, daſs die verwertbaren Erzeugnisse sich aus allen drei Gliedern zusammensetzen, dürfte in der Praxis noch nicht erreicht sein. Speziell bei der *elektrolytischen Metallabscheidung* aus wss. Lsg. scheint das Bestreben, welches sich auf die Verwertung der Lsgg. richtet, am wenigsten aussichtsvoll zu sein. Eng umgrenzt ist auch der Kreis, innerhalb dessen der Nutzwert des Vorganges in der Kathode geändert werden kann. Den weitesten Spielraum zu Variationen bietet die an der Anode stattfindende Stromwirkung, von der die Galvanoplastik und die elektrolytische Metallraffination Gebrauch machen. Versuche, die hüttenmännische Metallreduktion durch elektrolytische Metallausscheidung aus den Erzen direkt zu ersetzen, haben zu keinem dauernden Erfolge geführt. Vom ökonomischen Standpunkte aus muſs bei der elektrolytischen Metallgewinnung gefordert werden, daſs bei dem Vorgange nicht wieder Metall aufgelöst wird, woraus sich die Anwendung von in S. unl. Anoden, Kohle, Blei etc., ergiebt. Damit aber erhöht sich die elektromotorische Kraft des zersetzenden Stromes so weit, daſs nur in seltenen Fällen der Aufwand an elektr. Energie durch das erzeugte Prod. gedeckt wird. Um nun die an der Anode geleistete Stromarbeit als elektrische Energie wiederzugewinnen, und so den Kostenaufwand für die elektrolytische Metallabscheidung beträchtlich herabzusetzen, will Vf. statt gewöhnlicher Bleiplatten Akkumulatorenplatten benutzen, welche durch die Elektrolyse in denselben Zustand übergeführt werden, wie bei der Verwendung als positive Elektroden in Akkumulatoren. Wie die Versuche, deren ziffernmäſsige Resultate später mitgeteilt werden sollen, ergeben haben, läſst sich mit Hilfe dieser Platten ein Element von hinreichender Zuverlässigkeit konstruieren. Der Strom dieser Elemente dient zur weiteren Metallabscheidung unter abermaliger Verwendung von Akkumulatorenplatten als Anoden, wobei eine Hintereinanderschaltung von drei Elementen, resp. Elementengruppen erforderlich ist. In einem gröſseren Bade sind die Akkumulatorenplatten, sowie die das Metall aufnehmenden Kathoden neben einander geschaltet. Sind erstere geladen, so werden sie aus dem Bade gehoben und in schmälere Zellen eingesenkt, wo sie den negativen Elektroden gegenüber zu stehen kommen. Der Strom der drei hintereinander geschalteten Zellen geht dann durch das gröſsere Bad, in welches andere, vorher in den kleineren Zellen befindliche und dort entladene Akkumulatorenplatten als Anoden gestellt sind. Bei Wiederholung des Auswechselns der Platten werden die Ladungen naturgemäſs immer schwächer und müssen schlieſslich durch den Strom einer Dynamomaschine ergänzt werden. (EZ. 1. 2—3. April. Berlin.) MEYER.

Max Philip, *Technische Anwendungen der Elektrixität in der organischen Chemie.* Vf. giebt einen historischen Überblick über die Entwicklung der angewandten Elektrochemie auf dem Gebiete der organischen Verbb. Nicht allgemein bekannt dürfte es sein, daſs die erste Mitteilung über die Elektrolyse aromatischer Verbb. von einem englischen Arzt, Dr. LETHEBY, herrührt, welcher bei Vergiftungsfällen mit Nitrobenzol die Umwandlung dieses Produktes in Anilin im tierischen Organismus beobachtete, und letzteres mittels des elektrischen Stromes nachwies, indem in der schwefelsauren Lsg. der elektrisch gebildete Sauerstoff eine tiefblaue Färbung hervorrief. (EZ. 1. 11—12. April. Stuttgart.) MEYER.

James H. Stebbins jr., *Die Bestimmung von Jodkalium und Natriumacetat in Gegenwart komplizierter organischer Gemische.* Das Jodkalium wurde durch Silberfällung bestimmt, und ein anderer Teil der zu untersuchenden Fl. wurde mit H_2SO_4 eingedampft, verascht, und nach Abzug des aus dem Jodsilber berechneten Kaliumsulfats vom Rückstande wurde das Natriumacetat aus dem Natriumsulfat berechnet. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 157—59. März.) BODLÄNDER.

C. T. Kingzett, *Die Oxydation von Terpenen und ätherischen Ölen durch Luft.* Leitet man einen Luftstrom durch ein Gemisch irgend eines Terpens mit Wasser, so

findet sich im W. immer Wasserstoffsuperoxyd und eine Substanz, die nach dem Abdampfen des W. als Masse von der Konsistenz eines weichen Peches, bitterem Geschmack und einer der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ nahekommenden Zus. zurückbleibt. Bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 scheint etwas Cymol zu entstehen. Wird russisches Terpentinöl in Ggw. von W. durch Luft oxydiert und die wss. Lg. destilliert, so geht eine kleine Menge eines hellgelben Öles über, welches allmählich dunkler wird und ähnlich wie Thymol riecht. Durch Dest. von 25 l wurden 23 g dieses Öles erhalten, dessen Zus. etwa der Formel $C_{10}H_{14}O$ entspricht. Bei der Dest. des über Chlorcalcium getrockneten Öles ging nur ein Teil zwischen 180 und 205° über und hinterliefs einen zähen Rückstand. Dampft man das oxydierte russische Terpentinöl auf dem Wasserbade ab, bis alle flüchtigen Substanzen übergetrieben sind, so bleibt eine dunkelbraune, durchsichtige Masse zurück, die in der Kälte hart und spröde ist, und deren Zus. sich durch die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ ausdrücken läfst. Der Vf. glaubt, dafs die Terpengruppe bei der Oxydation durch Luft erhalten bleibt; Essigsäure tritt zuweilen auf, wenn die Oxydation in Gegenwart von W. erfolgt, nicht aber, wenn trockene Öle angewandt werden. Der Vf. wird die Unters. nicht fortsetzen. (London Chem. Soc. [1/3.*]; Chem. News **69**. 143. 22/3.) BODLÄNDER.

A. Winkelmann und **O. Schott**, *Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung.* Es wird die Frage behandelt, von welchen Eigenschaften eines Glases seine Widerstandskraft gegen plötzliche Temperaturänderungen bedingt ist. Verschiedene Gläser zeigen bekanntlich in dieser Beziehung ein sehr verschiedenes Verhalten, einen verschiedenen thermischen Widerstandskoeffizient. Zeigt ein vorher spannungsfreies Glas nicht an allen Stellen der Oberfläche u. des Inneren gleiche Temperatur, so treten Spannungen auf: Druck- und Zugspannungen. Erstere sind stets bei Betrachtung der Frage zu vernachlässigen, da die Druckfestigkeit der Gläser beträchtlich gröfser ist als ihre Zugfestigkeit; der Grenzwert für letztere wird also weit früher erreicht als der Maximalwert der ersteren, denn ein Glas hält an seiner Oberfläche eine plötzliche Temperaturänderung nicht aus, wenn infolge der thermischen Ausdehnung eine die Zugfestigkeit erreichende Zugspannung veranlafst wird.

Der thermische Widerstandskoeffizient, d. h. der Ausdruck für die Kraft, mit der Gläser plötzlichen Abkühlungen Widerstand leisten, ist von folgenden physikalischen Eigenschaften der Gläser abhängig: vom Elastizitätskoeffizienten, von der Zugfestigkeit, von den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, von der thermischen Leitfähigkeit, von der spezifischen Wärme und von D. Der für sich verschieden zus. Gläser berechnete thermische Widerstandskoeffizient ist sehr verschieden: der gröfste Wert verhält sich zum kleinsten etwa wie 4 : 1. Die experimentelle Ermittelung des thermischen Widerstandskoeffizienten stimmte bis auf einen unaufgeklärten Fall genügend mit der Vorausberechnung überein. Ist die chemische Zus. eines Glases bekannt, und weicht dieselbe nicht allzusehr von den bereits genau untersuchten Gläsern ab, so lassen sich die oben erwähnten Koeffizienten, von denen der thermische Widerstandskoeffizient abhängt, mit einer gewissen Annäherung berechnen.

Weit besser als eine plötzliche Abkühlung vertragen die Gläser eine plötzliche Erwärmung. Ein Glaswürfel von Zimmertemperatur vertrug eine plötzliche Temperatursteigerung von 465°, als er in ein Zinnbad von 480° eingetaucht wurde, ohne Sprünge zu erhalten. Ein Würfel gleichen Glases und gleicher Gröfse vermochte dagegen bei einer plötzlichen Abkühlung nur eine Temperaturdifferenz von 52,8° auszuhalten. (WIEDEMANN's Ann. [N. F.] **51**. 730—46. Jena.) HEFELMANN.

A. Winkelmann und **O. Schott**, *Einige Beobachtungen mit einem neuen Geräteglas.* Im Anschlufs an die Unterss. über die thermischen Widerstandskoeffizienten verschieden zus. Gläser (vorst. Referat) haben Vff. Verss. über ein neues, besonders

resistentes Geräteglas angestellt. Dieses Geräteglas ist so widerstandsfähig, daſs man in daraus hergestellten Geräten, Kolben, Bechergläsern etc., ohne Drahtnetz W. zum Sieden erhitzen kann, und zwar sowohl über vierstrahligen Bunsenbrennern wie auch über FLETCHER's Gebläsebrenner. Wie zu erwarten stand, geht die Erwärmung ohne Drahtnetz viel schneller vor sich, als mit Drahtnetz. Der stärkeren Wirkung der Flamme ohne Drahtnetz entspricht auch der geringere Gasverbrauch beim Anwärmen wie auch beim Erhalten einer höheren Temperatur. Aus den von den Vff. aufgeführten Versuchszahlen berechnet sich durch die Fortlassung des Drahtnetzes eine Zeitersparnis von 60% und eine Verminderung des Gasverbrauches von 58%. Auf vollem, stark getriebenem Glasgebläse wird ohne Drahtnetz 1 l W. in $3^1/_2$—4 Minuten zum Sieden erhitzt. Die thermische Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel ist so groſs, daſs Geräte mittlerer Gröſse, wenn sie sd. Toluidin (200°) enthalten, das Eintauchen in k. W. in der Regel vertragen. Das neue Jenaer Geräteglas ist fernerhin gegen W. von normaler Temperatur 4—5-mal, gegen W. von 80° aber 11—12-mal so resistent als das beste böhmische Apparatenglas. Gegenüber NaOH-Lsg. ist letzteres resistenter, während in dem Verhalten gegen Na_2CO_3-Lsg. das Jenaer Geräteglas dem besten böhmischen Glase um das Dreifache überlegen ist.

Die Preise für Kolben und Kochbecken sind etwa noch einmal so hoch wie für entsprechende Geräte aus böhmischem Kaliglas. 1 kg Einschmelzröhren und 1 kg Verbrennungsröhren kosten je 3 Mark, 1 kg Verbundglasröhren (DRP. 61 573) kostet 3 Mark 50 Pfg. für Röhren von 2' oder 1 m Länge. (Bezugsquelle: MAX KÄHLER u. MARTINI, Berlin.) (Z. Instrumentk. 1894. Januar. Sep. v. Vff. Jena.) HEFELM.

H. Stockmeier, *Über die Verbesserung der Glasur der Töpferware.* Die Töpferwaren entsprechen noch heute vielfach nicht den Anforderungen des Reichsgesetzes vom 25. Juni 1887, betr. den Verkehr mit zink- und bleihaltigen Gegenständen, da sie an 4%ige Essigsäure oft beträchtliche Mengen l. Pb abgeben. Bleifreie Glasuren, die wohl vorgeschlagen worden sind, haben sich bisher nirgends bewährt, und man ist daher immer wieder zur Bleiglätte als Flufsmittel der Glasur zurückgekehrt. In der That läſst sich eine unschädliche Glasur mit PbO, Quarzsand u. Lehm erzeugen, wenn man die richtige Art des Feuerns kennt und über eine geeignete Ofenkonstruktion verfügt. ERLENMEYER fand schon vor 40 Jahren, daſs Probestücke aus dem vorderen Teile des Ofens jedesmal gut, Probestücke aus dem mittleren Teile teils gut, teils schlecht und Probestücke vom Ende des Ofens sämtlich schlecht ausfielen. Der Töpfer ist demnach auf eine gewisse Gleichmäſsigkeit in der Feuerung angewiesen, die aber durch mancherlei Verhältnisse, z. B. starke Luftbewegungen, ungünstig beeinfluſst wird. Indes den Töpfern stehen Öfen, bei denen die Feuergase allseits einströmen, wie bei der Darst. emaillierter Geschirre, nicht zu Gebote; sie bauen sich ihre Öfen selbst, da der Wert ihrer Ware die Erbauung teuerer Öfen nicht gestattet. Dazu kommt noch, daſs der Töpfer aus Nachlässigkeit während der Glasierungsarbeit eine Entmischung der Glasur eintreten läſst und die Glasur, des schöneren Aussehens der Ware wegen, oft viel zu dick aufträgt. Soll die Glasur essigsäurefest werden, so muſs sich das geschmolzene PbO mit Quarzsand und Lehm zu Bleialuminiumsilikat fest verbinden. Da nun aber selbst feinst pulverisierter Quarzsand dem schm. PbO wenig Angriffspunkte bietet, so hat Vf. den Quarzsand durch *Infusorienerde* ersetzt, welche bei äuſserster Feinheit und Leichtlöslichkeit in schm. PbO auch bei kürzerer Dauer der Flammeneinwirkung eine völlige Verb. von PbO und SiO_2 liefert. Vfs. *Töpferglasur* hat folgende Zus.: 1500 g Bleiers oder 1370 g Bleiglätte, 500—600 g Infusorienerde, 300—200 g trockener Thon (von fettem Thon 200 g u. 500—600 g Infusorienerde; von magerem Thon 300 g neben 500—600 g Infusorienerde). Das Gemenge wird wie bisher unter Wasserzusatz gemahlen und die auf den lederharten oder trockenen oder verglühten Scherben aufgetragen. Gegen

das Abblättern setzt man eventuell etwas Mehlkleister und Natronlauge oder ein anderes Bindemittel zu. — Diese Glasur entsprach den Anforderungen des Reichsgesetzes genügend und bietet keinerlei technische Schwierigkeiten. (Forschungsber. über Lebensmittel **1**. 91—98. [3/8.* 93. Lindau. XII. Vers. Bayr. Chem.] Nürnberg.)
HEFELMANN.

W. C. Ferguson, *Einige Bemerkungen über basisches Thonerdesulfat.* Die Papierfabriken bezahlen das Aluminiumsulfat nur nach dem Gehalt an normalem Aluminiumsulfat und messen der l. überschüssigen Thonerde keinen Wert für die Leimung des Papieres bei. Der Vf. glaubt, daſs die l. im Überschuſs über die Formel $Al_2(SO_4)_3$ vorhandene Thonerde als basisches Salz gebunden sei u. wegen ihrer loseren Bindung noch leichter mit Harzseife das die Leimung bewirkende Aluminiumresinat gebe, als die Thonerde des normalen Salzes. Diese Ansicht glaubt der Vf. dadurch stützen zu können, daſs Harzseifenlsg. aus einer Lsg. von Aluminiumsulfat, die überschüssige lösliche Thonerde enthält, mehr Thonerde niederschlägt, als aus normaler Aluminiumsulfatlsg. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 153—55. März.) BODLÄNDER.

F. Neesen, *Verfahren, Aluminium mit anderen Metallen zu überziehen.* (Dennstedt, DRP. 72773.) Metallische Überzüge haften auf Al, wenn dasselbe auf gewöhnliche Weise gereinigt ist, schlecht, dauerhafte Überzüge werden dagegen erzielt, wenn man das Al vorher in HCl oder KOH-Lsg. so lange eintaucht, bis H-Entwickelung eintritt. Bei diesem chemischen Angriff werden die Al-Teilchen nicht nur von Schmutz mechanisch gereinigt, sondern auch in einen gewissen Erregungszustand, einen status nascendi, versetzt. In diesem Zustande vermag Al Metalle, wie Hg, Pb, Sn, Cu etc. zu fällen. Bisher war nur bekannt, daſs sich in KOH-Lsg. getauchtes Al mit Hg amalgamieren lasse. Diese Rk. ist zugleich ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für Hg-Al-Amalgam zeigt beim Liegen in der Luft starke Bildung von Al_2O_3 in Form von kleinen aus jenem herauswachsenden Haargebilden oder bei geringem Hg-Gehalt von kleinen weiſsen Flecken. Taucht man ein mit KOH-Lsg. behandeltes Al in W., das über Hg_2Cl_2 gestanden hat, so zeigen sich nach dem Herausnehmen und Trocknen sehr bald jene weiſsen Flecke. — Die Wirkung der KOH-Lsg. kann auch darauf beruhen, daſs durch den Abschluſs der Luft die sich auf jedem an der Luft liegenden Al bildende Oxydschicht, welche das Al passiv macht, verhindert (oder gel. D. Ref.) wird. Aus der Thatsache, daſs das mit KOH-Lsg. behandelte und danach unter Luftabschluſs von der Kalihaut befreite Al einen Ag-Überzug weit weniger festhält, als wenn sich noch eine Kalihaut an dem Ag befindet, ist zu schlieſsen, daſs der status nascens des Al nach der Kalibehandlung die Hauptursache für das Haften der Metallüberzüge ist.

Manche Al-Gegenstände bedürfen z. B. zum Versilbern auſser der Kalibehandlung noch einer Amalgamierung, wenn die Produkte gewalzt oder poliert werden sollen. Beim Versilbern reinigt man die Al-Gegenstände erst mit HNO_3 und taucht sie darauf in nicht zu konz. KOH-Lsg., bis Gasentwickelung eintritt. Darauf hält man sie, nachdem sie nur abgeschwenkt (nicht getrocknet) sind, in eine verd. Hg-Lsg. (z. B. 0,5%ige $HgCl_2$-Lsg.) für einige Sekunden. Der beim Herausnehmen sichtbare schwarze Belag wird abgewaschen, und das Al kommt nun wieder in die KOH-Lsg., in der jetzt lebhafte Gasentwickelung eintritt. Eventuell wiederholt man das Verf. noch einmal. Nach dem Herausnehmen aus der KOH-Lsg. wird das Al abgeschwenkt und in eine AgCy-Lsg. als Kathode eingeführt. So versilberteres Al läſst sich walzen, biegen und polieren. — An Stelle von KOH lassen sich NaOH oder andere Auflockerungsmittel des Al anwenden. — Aus äuſseren Gründen hat Vf. genanntes Verf. unter dem Namen von DENNSTEDT durch DRP. schützen lassen. (WIEDEMANN's Ann. **51**. 34—37. [1/12.* 93.] Berlin. Physik. Ges.) HEFELMANN.

L. Medicus und **W. Fresenius**, *Die künstliche Färbung der Liköre und der*

Zusatz von Zucker zu Spirituosen (Kognak). Betreffs der Färbung der Liköre ist der Standpunkt der Beurteilung nach MEDICUS derzeit folgender: Färbung von Likören und Spirituosen mit schädlichen gifthaltigen Farbstoffen ist selbstverständlich zu beanstanden. Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nicht zu beanstanden, wenn lediglich dem koloristischen, weder Wesen noch Wert des Likörs berührenden Geschmack des Publikums Rechnung getragen wird; dagegen zu beanstanden, wenn dadurch schlechter Ware der Anschein guter Ware gegeben werden soll, oder wenn die spezielle Bezeichnung des Likörs, die Etikette etc. eine solche Färbung ausschließt, resp. die Ggw. ganz bestimmter Pflanzenfarbstoffe voraussetzen läßt. Zuckerung von Kognak durch geringe Mengen Zucker oder Caramel ist nach MEDICUS nur dann zu beanstanden, wenn damit eine Täuschung des Käufers, also eine Substituierung von jungem Kognak für alten Kognak versucht wird, oder wenn aus den Lieferungsbedingungen hervorgeht, daß unversüßter, rein destillierter Kognak verkauft wurde. Den Zusatz von Stärkezucker als Süßungsmittel möchte Vf. vorab noch nicht verwerfen, da physiologische Verss. über die Wirkung unvergorenen Stärkezuckers bisher noch ausstehen. — Der Korreferent, W. FRESENIUS, schließt sich L. MEDICUS betr. der Beurteilung gefärbter Liköre völlig an und verweist betr. der Beurteilung der übrigen Spirituosen auf seine frühere diesbezügliche Arbeit (**90**. II. 283). (Forschungsberichte über Lebensmittel **1**. 99—103. [3/8.* 93. Lindau. Vers. Bayr. Chem.] Würzburg und Wiesbaden.) HEFELMANN.

Friedrich Goppelsroeder, *Benutzung elektrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei.* Eine zusammenfassende Besprechung der schon in verschiedenen Zeitschriften publizierten wichtigsten Ergebnisse der interessanten Studien des bekannten Vfs. (Forts. folgt.) (EZ. **1**. 3—4. April. Mühlhausen i. E.) MEYER.

R. Ed. Liesegang, *Zur Theorie der chemischen Entwicklung.* Die Thatsache, daß unbelichtete Bromsilberplatten sich im Entwickler nicht schwärzen, daß aber eine Reduktion an denjenigen Stellen eintritt, an denen man die Schicht mit einem Silberdraht oder mit einem fertigen metallischen Silberbild berührt, hängt mit der Beobachtung zusammen, daß bei zu langer Entwicklung einer belichteten Platte chemische Verschleierung eintritt, daß also auch an den unbelichteten Stellen eine Reduktion stattfindet. Diese Erscheinungen glaubt der Vf. besser als durch Annahme galvanischer Prozesse dadurch erklären zu können, daß ein bei der Belichtung entstandenes Silberbromürmolekül durch den Entwickler zu metallischem Silber reduziert wird, u. daß dieses mit einem vom Licht nicht angegriffenen Silberbromidmolekül Silberbromür bildet, welches wieder reduziert wird, u. dessen Silber teilweise auf frisches Bromsilber unter Entstehung von Bromür wirkt, das weiter durch den Entwickler reduziert wird etc. (Phot. Arch. **35**. 81—83. 16/3.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Lichtempfindliche Nickelsalze.* Nickeloxalat in Kaliumoxalat gelöst, verändert sich, wenn es auf Zeichenpapier gebracht ist, im Licht nicht, wird aber bei Ggw. organischer Säuren, wie Milch- und Citronensäure, schwach gebräunt. Bringt man eine mit Quecksilbernitratlsg. gemischte Lsg. von Kaliumnickeloxalat auf Zeichenpapier, so findet im Dunkeln auch nach mehreren Monaten keine Zers. statt; im Lichte aber schwärzt sich die vorher farblose Schicht rasch. Alkalioxalate sensibilisieren Quecksilbernitrat nicht; Oxalsäure, Ameisensäure u. andere organische Säuren zerstören die Empfindlichkeit des Nickelquecksilberpapieres. — Die grüne Mischung von Nickelacetat und Rhodanammon auf geleimtem Papier wird durch Belichtung dunkler graugrün. — Eine Nickelacetatlsg., die auch nach wochenlangem Stehen im Dunkeln sich nicht trübte, setzte im Sonnenlichte nach einigen Tagen dicke Krystallschichten ab. (Phot. Arch. **35**. 83—84. 16/3.) BODLÄNDER.

Litteratur.

Pick, Dr. S., Fabriksdirektor. Die Alkalien. Zweite verbesserte Auflage, mit 57 Abb. 8°. VIII. und 398 S. Wien, Pest und Leipzig 1894. A. HARTLEBEN's Verlag.

Die zweite Auflage dieses Werkes, dessen Bearbeitung von grofser praktischer Erfahrung und reicher Sachkenntnis seines Verfassers zeugt, enthält eine Darst. der Fabrikation der gebräuchlichsten Natron- und Kaliverbb.: Kochsalz, Natriumsulfat, -carbonat, -dicarbonat, Ätznatron, Natriumnitrat, Borax, Wasserglas, Kaliumchlorid, -sulfat, -carbonat, Ätzkali, Kaliumnitrat, -chlorat, -permanganat, -chromat, Ferro- u. Ferricyankalium, Cyankalium und Weinstein. Aufserdem findet der Leser eine eingehende Anleitung zur Untersuchung der Natron- und Kaliverbb. Der Vf. ist mit Erfolg bemüht gewesen, sowohl den grofsen Fortschritten der Alkaliindustrie, als auch den Verbesserungen der analytischen Methode allwegs zu folgen. Allen, denen eine rasche Orientierung auf beiden Gebieten erwünscht ist, ohne allzuviel Zeit auf das Studium umfangreicher Werke verwenden zu können, ist dies Buch aufs wärmste zu empfehlen. K—n.

Rupp, Gustav, Laboratoriumsvorstand der Grofsherzogl. Bad. Lebensmittelprüfungsstation der Technischen Hochschule in Karlsruhe. *Die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen.* Praktisches Handbuch für Chemiker, Medizinalbeamte, Pharmazeuten, Verwaltungs- und Justizbehörden etc. 8°. XXXIII. 384 S. Mit 115 Textabbildungen. Heidelberg. CARL WINTER's Universitätsbuchhandlung 1894.

Das vorliegende, gut ausgestattete Buch erscheint im Anschlufs an die 1883 von Hofrat Prof. Dr. KARL BIRNBAUM veröffentlichten kurzen Mitteilungen über die Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln im Grofsherzogtum Baden und enthält in der Hauptsache eine Zusammenstellung bewährter Untersuchungsmethoden, wie sie im Karlsruher Laboratorium ausgeführt werden. In dankenswerter Weise kommt Verfasser den Anforderungen, welche der Bundesrat an die Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker stellt, auch insofern entgegen, als er eine knappe Beschreibung der Art der Gewinnung u. Herstellung der Lebensmittel, ihrer normalen Beschaffenheit, der Fälschungsmittel giebt und endlich auch die einschlägigen Gesetze und Verordnungen über den Nahrungsmittelverkehr und die steuer- u. zolltechnische Behandlung der Lebensmittel anführt. Manche der in ersterer wiedergegebenen Verordnungen und Regulative — ich erinnere nur an das badische Milchregulativ — besitzen keine allgemeinere Bedeutung und dürften in anderen Partikularstaaten Deutschlands kaum als Richtschnur dienen. Es wäre im Interesse der Allgemeinheit wünschenswert gewesen, in kurzen Zügen auch die entsprechenden Verordnungen anderer deutscher Staaten und Städte zu besprechen, da diese oft in wesentlichen Punkten von denen Badens abweichen. Eingehender hat Vf. auch die forensische Chemie berücksichtigt, besonders die Ausmittelung von giftigen Metallsalzen, Pflanzenalkaloiden und drastisch wirkenden Arzneistoffen. Leider vermifst man jedoch in diesem Kapitel wertvolle technische Einzelheiten und vor allem auch Angaben über die Vorbereitung der Untersuchungsobjekte, über die Verteilung derselben auf die einzelnen Hauptoperationen u. a. m. Eine zum Teil recht stiefmütterliche Behandlung haben die Mikroskopie und die Beurteilung der Lebensmittel auf Grund der Untersuchungsresultate erfahren. Um ein drastisches Beispiel herauszugreifen, sei erwähnt, dafs die Beurteilung der Milch vom Verfasser lediglich nach der Schablone des badischen Regulativs und den Ergebnissen der Stallprobe durchgeführt wird. Der Leser erfährt nicht einmal, welche Veränderung eine Milch in ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit durch Fälschung mit Wasser, durch partielle Abrahmung oder durch gleichzeitige Anwendung beider Manipulationen erleidet, und wie man auch ohne Vornahme der Stallprobe diese Fälschungen in vielen Fällen sicher entdecken kann. Auch das über die Beurteilung der Butter und mancher anderer Lebensmittel Gesagte entspricht durchaus nicht dem derzeitigen Stand der Nahrungsmittelchemie. Gegenüber der dürftigen Behandlung der Begutachtung der Lebensmittel mufs es auffällig erscheinen, dafs Vf. den abseits liegenden Gebieten der Analyse der Mineralwässer und der Fleisch-

schau einen breiten Raum in seinem Buche gönnt. — Trotz der Ausstellungen, welche, wie nicht verschwiegen werden soll, auch gegenüber manchen anderen Lehrbüchern der Nahrungsmitteluntersuchung zu erheben wären, besitzt das Werk Vfs. doch, wie eingangs hervorgehoben wurde, manche Vorzüge vor ähnlichen Schriften, die es wert erscheinen lassen, als Unterrichtsbuch u. Nachschlagebuch von angehenden Nahrungsmittelchemikern benutzt zu werden H.

Eiloart, Dr. Arnold, B. Sc., Cornell University, New-York. A Guide to Stereochemistry. (Ein Führer in die Stereochemie.) Mit 50 Holzschnitten im Text u. 5 Tafeln. 8°. 96 S. u. 6 S. Abdruck aus dem American Chemical Journal über: „Solide Formeln; Modelle zum Gebrauche beim Lehren der organischen Chemie von dem gleichen Vf. New-York, ALEXANDER WILSON, 26 Delancey St.; London, CLARENCE EILOART, 11 Clement's Lane, E. C.; Halle, E. PITTARD, Louisenstr. 17. Preis 4 Mark. — ($ 1,00; 4 s) franko. Obige Modelle werden nur von C. GERHARDT in Bonn verfertigt u. kosten einschliefslich 6 Klötzen, 40 Kappen, Nadeln und Stäben 46 Mark.

Dieses empfehlenswerte Werk, welches in englischer Sprache verfafst ist, kann nur von obigen Agenten bezogen werden. Dasselbe behandelt im ersten Teil die Stereochemie des Kohlenstoffs (36 S.), im zweiten jene des Stickstoffs (13 S.), welche wieder zerfallen in: I. Teil. Die Theorien von VAN'T HOFF, LE BEL, WISLICENUS, v. BAEYER, WUNDERLICH und SKRAUP; die Konfigurationen des Benzolmoleküls; ungesättigte Isomeren (WISLICENUS); gegenseitige Anziehung indirekt verbundener Radikale (BAEYER); relative Stellung von Radikalen, verbunden mit zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen (BETHMANN); der von den Radikalen im Molekül eingenommene Raum (BISCHOFF); die relative Bewegung indirekt verbundener Radikale (BISCHOFF). — II. Teil. Theorien, resp. Arbeiten hinsichtlich der Stereochemie des Stickstoffs von AUWERS, BECKMANN, BEHREND, LE BEL, BISCHOFF, BURCH, CLAUS, GOLDSCHMIEDT, HANTZCH, VAN'T HOFF, LADENBURG, MARSH, VICTOR MEYER, VAUBEL, WERNER, WILLGERODT. — Kritische Bemerkungen und Schlufsfolgerungen des Vfs. finden sich in beiden Teilen, welche durch Gegenüberstellen der jetzt herrschenden Ansichten ein klares Bild über den Stand der betreffenden Frage geben. Ein erschöpfendes Verzeichnis der einschlägigen Litteratur ist in 44 S. beigegeben. Am Schlufs findet sich eine Notiz über die Stereochemie der Kreatinine. Die in der beigefügten Abhandlung beschriebenen Modelle bestehen aus einfachen Tetraedern, doppelten Tetraedern (mit einfacher und doppelter Bindung) aus weifsem Holz, an deren Ecken, Kanten- und Flächenmittelpunkten Löcher zur Verbindung mittels Nadeln und Stäben unter einander und mit den Gestellen angebracht sind. Auf die Ecken lassen sich schwarze Kappen aus Zinn aufsetzen, welche die mit den C-Atomen verbundenen Elemente, resp. Atomgruppen darstellen (Symbole in Weifs oder Gold). Der Gebrauch der Modelle ist näher beschrieben, und zeichnen sich dieselben, nach den gegebenen Abbildungen zu schliefsen, durch Handlichkeit und hübsche Ausstattung aus. I. V.

Bechhold's Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin, bearbeitet von A. VELDE, Dr. W. SCHAUF, Dr. G. PULVERMACHER, Dr. L. MEHLER, Dr. V. LÖWENTHAL, Dr. C. ECKSTEIN, Dr. J. BECHHOLD und G. ARENDS. 1127 S. Preis: broch. Mark 14,40 — Leinwandband Mark 16,— — in hochelegantem Halbfranzbd. Mark 16,50 oder 18 Lieferungen à 80 Pfg. Verlag von H. BECHHOLD, Frankfurt am Main 1894.

Vorliegendes sehr empfehlenswertes Werk erreicht in vorzüglicher Weise seinen Zweck, als Nachschlagebuch zur raschen Orientierung über irgend ein Ding aus den Gebieten der reinen u. angewandten Chemie, der Pharmazie, der Medizin, der beschr. Naturwissenschaften (Botanik, Zoologie etc.) etc. zu dienen. Bei chemischen Ausdrücken werden Formel, physikalische Konstanten (F. etc.), natürliches Vorkommen, Herstellung und Verwendung angegeben. Bei pharmazeutischen Ausdrücken findet sich die Abkürzung auf Rezepten, chemische Zus., Herstellung, physiologische Wirkung, resp. Anwendung in der Medizin. Bei botanischen, mineralogischen, zoologischen Artikeln finden sich zuerst die deutschen Namen, dann Stellung im System, Beschreibung, wissenschaftliche Bedeutung oder praktische Verwendung, Vorkommen. Bei medizinischen Ausdrücken (z. B. eine Krankheit) sind die Ursachen, Symptome, Verlauf der Krankheit, Behandlung und prophylaktische Mafsregeln ver-

zeichnet. Ähnlich übersichtlich ist auch der Stoff aus der Geologie, Physik, Elektrotechnik, Warenkunde etc. behandelt. Zum Verständnis der Ausdrücke sind etymologische Erklärungen beigegeben, und finden sich auch die Abkürzungen, Termini technici etc. unter den verschiedensten Stichworten. So ist das Werk in der That ein sehr nützliches Nachschlagebuch, nicht nur hinsichtlich des eigenen Faches, sondern auch ein rascher Ratgeber auf fremdem Gebiete, und kann daher sehr empfohlen werden. I. V.

Patente.

G. Langbein, Leipzig-Sellerhausen, *Elektrolytisches Kupferbad.* Das elektrolytische Kupferbad, welches zum Galvanisieren dienen soll, enthält in Cyankalium gelöstes Kuprokuprisulfid. Dasselbe läfst während der Elektrolyse keine Cyanverbb. entweichen. (Patentbl. **15**. 145. DRP. 72 979. 17/5. 93.)

Fritz Obermayer, Wien, *Färben tierischer Fasern u. Gewebe unter Erzeugung von Azoderivaten ihrer eiweifsartigen Bestandteile.* Wolle und Seide lassen sich bekanntlich durch Behandlung mit salpetriger Säuren und alkalischen Lösungen von Phenolen (wie Phenol, Resorcin, Pyrogallussäure, α- und β-Naphtol) in lebhaften Tönen färben (RICHARD, Moniteur scient. 1888 [4], 2, 1379), was auf der Bildung von Diazoderivaten von eiweifsartigen Bestandteilen der Wolle und Seide u. Kombination der Diazokörper mit den Phenolen zu beruhen scheint. Diese Diazotierung nun läfst sich mit allen eiweifsartigen Körpern und die Kombination oder Kuppelung wie in der Technik der Azofarbstoffe nicht nur mit Phenolen und deren Sulfo- u. Carbonsäuren, sondern auch mit gewissen aromatischen Aminen ausführen, wobei lebhafte echte Färbungen entstehen. Tierische Fasern und Gewebe (Seide, Wolle, Haare, Rauchware, Leder, Horn) diazotiert man durch stark verdünnte kalte Lösungen von salpetriger Säure unter möglichstem Ausschlufs von Licht, wäscht mit W. u. erteilt dann die Ausfärbung durch neutrale auf 80° erwärmte Phenollösungen oder kalte schwach ammoniakalische Alkaliphenolatlösungen oder durch verdünnte wässerige schwach essigsaure Aminlösungen oder verdünnte schwach essigsaure, auf etwa 80° erwärmte Lösungen der Alkalisalze der Sulfosäuren von Aminen oder verdünnte wässerige auf etwa 80° erwärmte Lösungen der freien Phenolcarbonsäuren. Auf diese Weise auf der Faser hergestellte Amidoazofarbstoffe lassen sich weiter in Diazofarbstoffe überführen, indem man sie weiter diazotiert und aufs neue mit Phenolen oder Aminen kuppelt, sowie in ihrer Nüance abändern, indem man sie mit sehr verdünnten Lösungen von Kupferchlorid oder Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure oder essigsaurem Zink oder mit Schwefelsäure und Kaliumchromat erwärmt. (Patentbl. **15**. 197. DRP. 73 093. 12/8. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung violetter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* An Stelle der Alkylbenzylanilinsulfosäuren des Patentes Nr. 50 782 werden hier Diphenylaminsulfosäure oder Methyldiphenylaminsulfosäure (durch Erhitzen von Methyldiphenylamin mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure auf 130—150° erhalten) mit p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensiert. Es entstehen dann violette Farbstoffe, welche den Vorzug einer blaustichigen reinen Nuance besitzen. Die Kondensation des Dimethylamidobenzaldehyds mit letztgenannten Sulfosäuren erfolgt aufserdem wesentlich leichter und rascher, als diejenige mit Äthylbenzylanilinsulfosäure etc., und die entstehenden Leukosulfosäuren lassen sich schon durch schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid in verd. wss. Lsg., glatt in Farbstoffe überführen. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 126. 29/4. 93. — Zus.-Pat. zu 50 782. 9/4. 89.; C. **90**. I. 951.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung tetraalkylierter Bernsteinsäurerhodamine in höher alkylierte Farbstoffe.* In gleicher Weise, wie die Phtalsäurerhodamine lassen sich die Bernsteinsäurerhodamine durch Behandeln mit Halogenalkylen in alkoh. Lsg. in Alkylderivate überführen, welche eine

bedeutend höhere Affinität zur pflanzlichen und tierischen Faser haben, als die nicht alkylierten Farbstoffe. Das Verfahren entspricht genau dem des Hauptpatentes. (Patentbl. **15**. 64. DRP. 72 576. 2/4. 92. — Zus.-Pat. zu 66 238. 12/12. 91.; C. **93**. I. 1054.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* Das beim Nitrieren von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure entstehende Gemisch von Dinitroanthrachinonen läfst sich durch geeignete Behandlung mit Lösungsmitteln in drei Isomere zerlegen. Das 1.4'-Di-o-nitroanthrachinon bleibt beim Auskochen mit A. u. dgl. zurück. Der in Lsg. gegangene Anteil des Rohprod. wird durch fraktioniertes Krystallisieren aus A., Eg. etc. in die ll. α- u. die schwerer l. δ-Verb. (F. ca. 300°) zerlegt. Die beiden letzteren liefern beim Behandeln mit rauchender und dann mit konz. Schwefelsäure ebenfalls beizenfärbende Farbstoffe von grünerer Nuance, als die entsprechenden des 1.4'-Di-o-nitroanthrachinons. (Patentbl. **15**. 106. DRP. 72 685. 5/6. 92. — II. Zus.-Pat. zu 67 102. 5/11. 91.; C. **93**. I. 1055 und I. Zus.-Pat. zu 71 435; C. **94**. I. 128.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung benzylierter Ketone aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Tetramethyl-, bezw. -äthyldiamidobenzophenon werden die Alkylgruppen successive als Chloride abgespalten und durch Benzylgruppen ersetzt. Die Darst. solcher benzylierter Ketone geschieht in der Weise, daſs man z. B. Tetramethyldiamidobenzophenon mit der berechneten Menge Benzylchlorid in einem geschlossenen Gefäſs ca. 5 Stdn. auf etwa 175° erhitzt. Die Schmelze wird in verd. Schwefelsäure gel., harzartige Verunreinigungen durch W. ausgefällt und das reine Benzylketon dann mit Soda abgeschieden. Die so darstellbaren Benzylketone sollen an Stelle der Methyl-, bezw. Äthylketone in dem Verf. des Pat. Nr. 27 789 Verwendung finden. (Patentbl. **15**. 157. DRP. 72 808. 9/9. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung einer $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure.* Beim Sulfurieren der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure des Patentes Nr. 70 019 entsteht eine der ALÉN'schen isomere Naphtylendiamindisulfosäure, welche nicht nur die technisch wertvollen Eigenschaften dieser Säure zeigt, sondern in ihren Derivaten die ALÉN'sche noch übertrifft. Die neue Säure wird mit dem Buchstaben L bezeichnet. Sie ist in W. zll. Beim Ansäuern einer konz. Lsg. ihres sll. Natronsalzes krystallisiert nach kurzem Stehen die freie Säure in Form von silberglänzenden Blättchen aus. Sie absorbiert ein Mol. salpetrige Säure unter Bildung einer Azimidonaphtalindisulfosäure; sie läfst sich leicht mit einem, schwieriger mit zwei Molekülen von Diazokörpern zu Azofarbstoffen kombinieren. Durch Einw. verd. Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur erhält man eine neue Amidonaphtoldisulfosäure L. (Patentbl. **15**. 64. DRP. 72 584. 8/12. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure.* Wird die beim Sulfurieren von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_2-sulfosäure entstehende Disulfosäure dem Verf. des Hauptpatentes unterworfen, so erhält man eine $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure (L), welche von den bekannten Isomeren verschieden ist. Die Azofarbstoffe mit dieser Komponente sind blauer, bezw. grüner, als die entsprechenden Farbstoffe mit H-Säure. Mit salpetriger Säure liefert sie eine gelbe, sehr leicht lösliche Diazoverb., deren Farbe auf Zusatz eines Alkalis in rotviolett umschlägt. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 048. 12/3. 93. — II. Zus.-Pat. zu 67 062. 16/12. 90.; C. **93**. I. 1056 u. I. Zus.-Pat. zu 70 780; C. **94**. I. 192.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a/M., *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Durch Einwirkung gelinde wirkender Alkylierungsmittel auf die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure gelingt es, in die Amidogruppe der genannten Säure einen Alkylrest einzuführen, ohne daſs eine Alkylierung der Hydroxylgruppe erfolgt. Das Verf. besteht darin, daſs man alkoh. Lsgg. der neutralen Salze der genannten Amidosäure mit Alkylhalogenen, bezw. Benzylchlorid bei Temperaturen unter 100° behandelt. Die Produkte liefern bei der Kombination mit Tetrazoverbb. sehr grünstichige Blaus. Durch Einw. von salpetriger Säure entstehen Nitrosamine, die sich Diazoverbb. gegenüber wie eine α-Naphtoldisulfosäure verhalten. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 128. 25/12. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 17. April 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. **Nr. 19.** **9. Mai.**

Organische Chemie.

G. Lepercq, *Darstellung von Äthylnitrosopropionat.* Vf. verbessert seine früher (**93.** II. 562) gegebene Darstellungsweise u. giebt folgende Vorschrift. 100 g Äthylbrompropionat werden mit 300 g A. und 100 g Natriumnitrit, in 300 g W. gelöst, versetzt. Der Äther bleibt gelöst, oder sollte sich etwas abscheiden, so verschwindet doch diese geringe Menge in einigen Stunden. Man läſst das Gemisch 10 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und gieſst es dann in eine flache Schale, wo man es der freiwilligen Verdunstung überläſst. Dabei erscheinen glänzende Nadeln, und die M. wird nach einigen Tagen trocken. Man erschöpft sie einige Male mit Ä., nach dessen Verdunstung dann das Nitrosopropionat zurückbleibt. Aus 100 g des angewandten bromierten Äthers erhält man 44 g des Nitrosopropionats, die theoretische Ausbeute würde 72 g sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11.** 295—96. 5/4.) SACHSSE.

G. Lepercq, *Reaktion des Methylbrompropionats auf Natriumnitrit.* Das Methylbrompropionat entsteht leicht nach demselben Verf., das Vf. früher (**92.** II. 207) für das Äthylbrompropionat angegeben hat, es ist eine farbl. Fl., D_{15}. 1,50. Das Methylbrompropionat wird mit seinem Gewicht Methylalkohol gemischt und im Wasserbade gelinde mit 2 Mol. Na-Nitrit erhitzt, wobei sich sofort CO_2, N und N_2O entwickeln. Die Rk. scheint schneller als mit dem Äthyläther vor sich zu gehen. Sobald die Fl. dunkelrot ist, gieſst man sie in viel W., wobei sich das Prod. als bald erstarrendes Öl abscheidet. Die Zus. entspricht der Formel $C_8H_{12}N_2O_7$. Man kann die Verb. als *Methyläther der Nitrosodimilchsäure*, $\begin{matrix} CH_3-C(NO).CO_2.CH_3 \\ >O \\ CH_3-C(NO).CO_2.CH_3 \end{matrix}$, auffassen. Beim Erhitzen mit konz. Barytwasser erhält man Essigsäure, Kohlensäure und Hydroxylamin. Diese Zers. erklärt sich, wenn man annimmt, daſs der Nitrosodimilchsäureäther zunächst W. aufnimmt und sich damit in zwei Mol. Nitropropionat spaltet, die sich dann verseifen, wobei endlich die Nitropropionsäure in die genannten Verbindungen zerfällt:

$$CH_3.CH(NO_2).CO_2H + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_2OH + CO_2.$$

Die wss. Fl., aus welcher der Nitrosodimilchsäureäther abgeschieden ist, giebt an Ä. noch geringe Mengen von *Methylnitrosopropionat*, $C_4H_7NO_3$, ab, das bei 69° schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11.** 297—300. 5/4.) SACHSSE.

Robert Otto, *Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren α-Methyl-β-chlorcrotonsäuren aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure* (vgl. **90.** I. 1051, ROBERT OTTO und G. HOLST). Entgegen der früheren Annahme hat Vf. beobachtet, daſs auch aus der freien Dichlordimethylbernsteinsäure durch Erhitzen mit W. unter Druck auſser der leichter l. Chlortiglinsäure vom F. 74° wesentliche Mengen der schwerer l. Stereoisomeren von niedrigerem F. entstehen. Die Verss. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 948—49. 9/4. [19/3.] Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharm. Chem. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Eduard Buchner, *Notiz über cis-Glutakonsäure.* Die bisher auf den verschiedenen Wegen dargest. Glutaconsäuren sind identisch. Die beobachteten Differenzen im F. rühren von der Art des Erhitzens her. Der Glutaconsäure kommt die Formel einer *cis-Glutaconsäure*, $\frac{H.C.COOH}{H.\dot{C}.CH_2COOH}$, zu, da dieselbe bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid, F. 87°, liefert, welches durch Soda in der Kälte in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Auf die Umwandlung der Glutaconsäure in eine γ-Laktonsäure wird geschlossen, weil sich dieselbe beim Erhitzen kirschrot färbt, Umlagerungsversuche mit HCl und HBr waren erfolglos. Durch Schmelzen mit KOH wird die Glutaconsäure hauptsächlich in Essigsäure gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 881—83. 9/4. [22/3.] München. Chem. Lab. der Akad. d. Wissensch. Kiel. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Robert Otto, *Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässerigen Lösung von Weinsäure.* Eine etwa 25%ige wss. Lsg. von Weinsäure war nach jahrelangem Stehen in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche dunkelweingelb gefärbt, roch stark nach Caramel und enthielt reichliche Mengen Brenztraubensäure. Die anscheinend spontane Bildung dieser S. aus Weinsäure scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Vielleicht kommt dieselbe durch Vermittlung eines Pilzes zu Stande, was durch bakteriologische Unters. entchieden werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 838. 9/4. [17/3.].) MEYER.

P. Freundler, *Tetrasubstituierte Weinsäureäther.* Vf. hat seine Unterss. (vgl. **93**. II. 250. 1076) fortgesetzt, um die von GUYE für das Asymmetrieprodukt vorgeschlagene Formel:

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}$$

auf ihre Richtigkeit zu prüfen. a, b, c und d stellen darin die vier Massen dar, die an den Spitzen des Kohlenstofftetraeders sich befinden. Bei der Aufstellung dieser Formel hat GUYE angenommen, daſs das Tetraeder nahezu regulär bleibt, und daſs die Massen an den Spitzen konzentriert sind, was augenscheinlich nur eine erste Annäherung darstellt. Als Objekt, an dem die Formel geprüft werden sollte, benutzte Verfasser die Reihe der von dem Methyldiacetyltartrat, $C_2H_2(OCOCH_3)_2.(COOCH_3)_2$, abstammenden Äther, wenn man die CH_3-Gruppe durch Äthyl, Isopropyl, Butyl etc. und die Acetylgruppe durch Propionyl, Isobutyryl, Caproyl etc. ersetzt. Manche dieser Verbb. sind schon von anderen Forschern dargestellt worden. Vf. beschreibt kurz seine Darstellungsmethode u. die Eigenschaften der Verbb. *Methyldiacetyltartrat* bildet schiefe, rhombische Prismen, F. 103°, K. 182—183° unter 21 mm Druck. — *Äthyldiacetyltartrat*, klinorhombische Prismen, die bei 66,5° schm., unter 21 mm bei 190—192° u. bei normalem Drucke bei 291° sd. — *Propyldiacetyltartrat*, F. 31°, K. 313° unter normalem Druck, 195—197° unter 13 mm. — *Butyldiacetyltartrat* wurde aus Butyltartrat und Acetylchlorid dargestellt. Man erhält das Butyltartrat, indem man eine abgekühlte Lsg. von Weinsäure in reinem Butylalkohol mit HCl sättigt. Das Butyltartrat schmilzt bei 21—22° und sd. bei 208° unter 12 mm. Butyldiacetyltartrat ist flüssig, K. 214° unter 20 mm, $D_{15,5}$. 1,096.

Methyldipropionyltartrat bildet schöne Prismen, die bei 27—27,5° schm., K. 287 bis 289° unter 730 mm, D_{15}. 1,181. — *Äthyldipropionyltartrat*, K. 202° unter 16 mm. Es kann auch unter normalem Drucke fast unzers. destilliert werden. D_{14}. 1,124. — *Propyldipropionyltartrat*, K. 207° unter 15 mm, D_{15}. 1,098. — *Butyldipropionyltartrat*, K. 212° unter 12 mm, $D_{15,5}$. 1,068. — *Methyldibutyryltartrat*, K. 200—203° unter 11 mm, D_{14}. 1,145. — *Äthyldibutyryltartrat*, K. 212—215° unter 24 mm, $D_{15,5}$. 1,105.

— *Propyldibutyryltartrat*, K. 208—211° unter 17 mm, $D_{15,5}$. 1,067. — *Butyldibutyryltartrat*, K. 222° unter 12 mm, D_{16}. 1,048. — *Methyldivaleryltartrat*, K. 208—210° unter 11 mm, D_{18}. 1,101. — *Äthyldivaleryltartrat*, K. 214—215° unter 11 mm, D_{19}. 1,068. — *Propyldivaleryltartrat*, K. 223° unter 12 mm, $D_{16,5}$. 1,050. — *Butyldivaleryltartrat*, K. 229—230° unter 13 mm, 340—350° unter normalem Drucke, D_{18}. 1,031. — *Methyldicaproyltartrat*, D_{14}. 1,078. — *Äthyldicaproyltartrat*, $D_{14,5}$. 1,049. — *Propyldicaproyltartrat*, K. 242—243° unter 40 mm, D_{15}. 1,027.

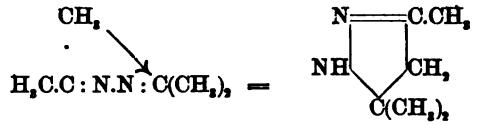
Die Bestimmung des Drehungsvermögens aller dieser Verbindungen wurde im flüssigen Zustande, was die festen Verbb. anlangt, im überschmolzenen Zustande u. in alkoh. Lsg. ausgeführt. Die Resultate dieser Bestimmungen von $[\alpha]_D$ sind in der folgenden Tabelle vereinigt, und zwar unter I. die Bestimmungen im flüssigen, bezw. überschmolzenen, unter II. die Bestimmungen im gelösten Zustande:

	Methyl		Äthyl		Propyl		Butyl	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Diacetyl . . .	—	—15,5	+5,0	+0,3	+13,4	+7,0	+8,0	+8,8
Dipropionyl . .	—10,7	—12,1	+0,5	+1,2	+ 5,6	+6,3	+6,9	+8,0
Dibutyryl . . .	—15,1	—12,6	—0,8	+0,3	+ 5,2	+6,2	+6,0	+7,2
Divaleryl . . .	—16,1	—12,9	—2,1	—0,7	+ 3,3	+3,6	+4,8	+6,0
Dicaproyl . . .	—15,9	—12,4	—3,1	—1,1	+ 2,2	+3,6	—	—

Die weitere Diskussion dieser Zahlen ergiebt eine Bestätigung der allgemeinen Gesetze, die sich aus dem Asymmetrieprodukte herleiten lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 305—17. 5/4.) SACHSSE.

L. Bouveault und **L. Rousset**, *Darstellung von Valeraldehyd.* Nach den gewöhnlichen Vorschriften der Lehrbücher läfst man den Amylalkohol in die im Wasserbade erhitzte Chromäuremischung fliefsen. Die Ausbeute ist aber sehr schlecht, u. das Prod. mufs mühsam gereinigt werden. Vff. haben das Verf. gewissermafsen umgekehrt und dadurch eine Ausbeute von 60% des angewandten Amylalkohols an Valeraldehyd erzielt. Man bringt in einen grofsen Kolben von 6—7 l Inhalt, der mit einem Kühler verbunden ist, 1 kg Amylalkohol. Man erhitzt im Wasserbade u. führt dann mittels eines Glashahntrichters, der neben dem Kühlrohr durch den Stopfen des Kolbens geht, nach und nach ein Gemisch von 1100 g K-Dichromat, 900 g konz. Schwefelsäure und 2250 g W. ein. Der Inhalt des Kolbens gerät sofort ins Sieden, und der Aldehyd destilliert. Man reguliert den Zufluſs des Oxydationsmittels nach der Destillation des Aldehyds. Die Operation dauert ungefähr eine Stunde, u. es destilliert $1^1/_2$ l. Fl., die ungefähr $^1/_2$ l W. enthalten, das man abgiefst. Die ölige Fl., ziemlich zu gleichen Teilen aus A. und Aldehyd bestehend, wird am besten erst mit geschmolzenem und pulverisiertem Na-Acetat getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Um den Aldehyd absolut auszutrocknen, vermischt man denselben mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Essigsäureanhydrid und destilliert fraktioniert. Mit diesem Mittel kann man überhaupt Aldehyde u. Ketone gut trocknen. BOUVEAULT hat es auch zum Trocknen des Terpentinöls benutzt. Der K. der zu trocknenden Substanz mufs nur hinreichend weit von dem K. des Anhydrids und der Essigsäure entfernt sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 300—2. 5/4.) SACHSSE.

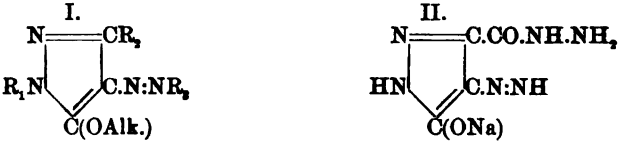
Th. Curtius und **H. A. Försterling**, *Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline.* Die Ketazine sind die Verbb. aus 2 Mol. Hydrazinhydrat u. 1 Mol. Keton, $R_2 : C : N$. $N : C : R_2$. Sowohl aus Aceton und maleïnsaurem Hydrazin, als auch aus Dimethylketazin u. Maleïnsäure entsteht unter Umlagerung des zuerst vorhandenen Ketazins:



maleïnsaures (3-)Methyl-(5-)dimethylpyrazolin, F. 127°. Dieses Salz wird durch Alkalien zerlegt unter Abscheidung des Trimethylpyrazolins, welches mit dem aus Hydrazinhydrat u. Mesityloxyd gewonnenen, identisch ist. Die Maleïnsäure verwandelt sich bei dieser Umlagerung nicht in Fumarsäure. Fumarsäure selbst bringt diese Umlagerung auch hervor, aber erst bei andauerndem Erhitzen auf 100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 770—73. 9/4. [5/3.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

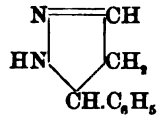
R. v. Rothenburg, *Pyrazolonreaktionen.* Pyrazolone mit nicht substituierter (1-)NH-Gruppe geben folgende Rkk. Mit Fe_2Cl_6 gelbbraune bis kastanienbraune Färbungen, wl. dunkle Farbstoffe. Mit $AgNO_3$ Silbersalze, keine Reduktion. Säuren u. Alkalien spalten nie Hydrazin ab. Salpetrige Säure erzeugt Nitrosoverbb., welche Silbersalze geben, wenn die (4-)CH_2-Gruppe nicht substituiert ist. Benzaldehyd giebt Benzalderivate, falls die (4-)CH_2-Gruppe nicht oder nur einfach substituiert ist. Brom substituiert die Wasserstoffe der (4-)CH_2-Gruppe. Diazosalze in alkal. Lgg. erzeugen rote, saure, beständige Azokörper bei freier (4-)CH_2-Gruppe, weniger beständige bei substituierter (4-)CH_2-Gruppe. Gegen Oxydationsmittel sind die Pyrazolone wenig beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 782. 9/4. [5/3.].) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Pyrazolone aus Phenylpropiolsäure und deren Azoderivate; ein Beitrag zur Kenntnis der gemischten Azokörper und der Konstitutionsfrage der Pyrazolone.* Ebenso wie Acetylendicarbonsäureester und Propiolsäureester reagiert auch Phenylpropiolsäure mit Hydrazinhydrat, und zwar unter Bildung des bereits auf anderem Wege gewonnenen (*3-*)*Phenylpyrazolons*, F. 236°. Vf. hat eine Reihe von Azoderivaten dargestellt, von denen das o-Toluidinderivat bei 179°, das p-Toluidinderivat bei 185°, das α-Naphtylaminderivat bei 216°, das β-Naphtylaminderivat über 250° schm. Sämtliche Azokörper geben bei der Reduktion dieselbe Rubazonsäure, F. 124°. Aus Phenylhydrazin und Phenylpropiolsäure entsteht analog das bereits bekannte (*1,3-*)*Diphenylpyrazolon*, F. 137°. Neue Azoderivate desselben wurden dargestellt vom o- und p-Toluidin, F. 226°, bezw. 242° und vom α- und β-Naphtylamin, F. 196°, bezw. 225°. Bei der Reduktion entsteht aus allen diesen Azoverbb. dieselbe Rubazonsäure, $C_{30}H_{21}N_5O_5$. Gelegentlich wurden dargestellt *Pyrazolon-(3-)carbonester-(4-)o-azobenzoësäure*, F. 255°, und die zugehörige freie Säure, F. 227°. Alle diese Azokörper sind alkalilöslich und liefern bei der Reduktion Amidokörper. Vf. schreibt den Alkalisalzen die Formel I. zu und macht auf das Prod. II. der Einw. von Hydrazinhydrat auf (4-)Isonitrosopyrazolon-(3-)carbonester aufmerksam, welches in alkal. Lg. ein Derivat des hypothetischen Diimids sein müfste. — Die Thatsache, dafs Acetessigester mit Phenylhydrazin einen Pyrazolonring, mit symm. Methyl-



phenylhydrazin einen Isopyrazolonring bildet, erklärt Vf. dadurch, dafs β-Ketonester zunächst mit Hydrazinen unter Addition reagieren, und dafs in zweiter Phase aus den Additionsprodd. Pyrazolon- oder Isopyrazolonringe gebildet werden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 783—87. 9/4. [Dezember 1893 und März 1894.] Mannheim und Berlin.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Über (5-)Phenylpyrazolin.* Cinnamylidenazin, das Prod. der Einw. von Hydrazin auf Zimmtaldehyd, geht beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 120° in *(5-)Phenylpyrazolin*:

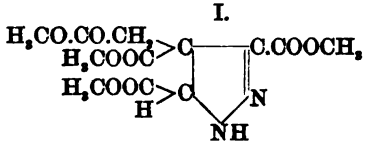


ein Öl, über, welches eine Nitrosoverb., ein Benzaldehydderivat und einen basischen Azokörper liesert, und beim Erwärmen mit HCl in ein salzsaures Bis-(5-)Phenylpyrazolin übergeht, dessen Chloroplatinat mit $7H_2O$ krystallisiert. Durch Oxydation geht dieses Phenylpyrazolin nicht in das *Phenylpyrazol*, F. 228°, von BUCHNER, über, und Vf. hält das letztere daher für *3-Phenylpyrazol.* Durch Einw. von Benzoylaldehyd auf Hydrazinhydrat erhält Vf. obiges Phenylpyrazol, F. 228°, neben niedriger schm., wahrscheinlich isomeren Krystallen, analog aus Acetessigaldehydnatrium u. Hydrazinacetat, Methylpyrazol in Form der Platindoppelverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 788—90. 9/4. [5/3.] Berlin.) FROMM.

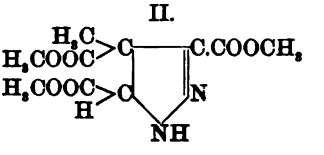
R. v. Rothenburg, *Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure.* Dehydracetsäure, das Kondensationsprodukt von 2 Mol. Acetessigester, wird durch Hydrazinhydrat bei 120° in *(3-)Methylpyrazolon*, F. 215°, das Prod. der Einw. von Hydrazinhydrat auf Acetessigester, gespalten. Ebenso liefern Dehydrobenzoylessigsäure und Hydrazinhydrat, *(3-)Phenylpyrazolon*, F. 236°. Heftiger als diese Kondensationsprodd. reagiert Cumalinsäure, das Kondensationsprod. der Formylessigsäure, mit Hydrazinhydrat, so daſs man nur bei peinlicher Einhaltung gewisser Bedingungen das freie *Pyrazolon* gewinnen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 790—92. 9/4. 7/3.) FROMM.

Eduard Buchner und **Hugo Witter**, *Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.* Durch Addition von Diazoessigester einerseits, an Akonit-, Citrakon- und Itakonester andererseits entstehen Pyrazolinderivate: *Pyrazolintricarbonessigsäureester* (I.) aus Akonitester, *Methylpyrazolintricarbonsäureester* (II.) aus Citrakonester und *Pyrazolindicarbonessigsäureester* (III.) aus Itakonester. Die Rk.

I.

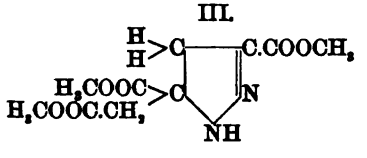


II.

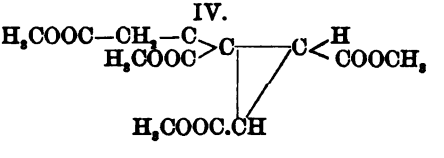


verläuft beim Itakonester am leichtesten und liefert die besten Ausbeuten, die geringeren Ausbeuten in den zwei anderen Fällen erklären sich durch das gleichzeitige Entstehen von stereoisomeren Verbb., welche bei der Addition des Akonitesters auch in krystallisierter Form isoliert wurden. Daſs in diesem Falle in der That zwei stereoisomere Verbb. vorliegen, geht aus der Überführung der einen in die andere

III.

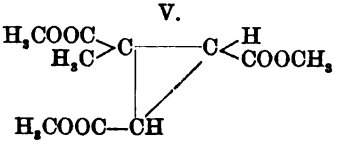


IV.

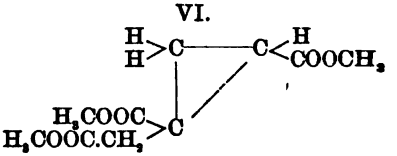


durch HBr hervor. Alle drei Pyrazolinderivate spalten bei höherer Temperatur ihren Stickstoff ab und bilden Trimethylenderivate, und zwar *Trimethylentricarbonessigsäureester* (IV.) aus Akonitester, *Methyltrimethylentricarbonsäureester* (V.) aus Citrakonester und *Trimethylendicarbonessigsäureester* (IV.) aus Itakonester. Die Verbb.

IV. und V. entstehen ohne Nebenprodd., aus dem Itakonesteradditionsprod. entsteht neben dem Trimethylenderivat eine ungesättigte Säure in Analogie zum Zerfall des

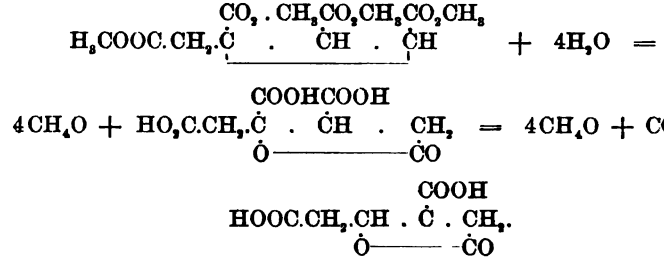


V.



VI.

Pyrazolindicarbonsäureesters, aus welchem neben dem Trimethylenderivat Glutaconsäureester entsteht. Die Verbb. V. und VI. werden durch NaOH normal verseift. Die Verb. IV. dagegen erleidet bei der Verseifung eine Aufspaltung des Trimethylenringes unter gleichzeitiger Laktonbildung und darauf folgender CO_2-Abspaltung nach der Gleichung:



Beim Kochen mit NaOH liefert die so entstehende *Parakonessigsäure* Salze der zugehörigen Oxysäure der *3-Hexanoldisäure-4-methylsäure*. — Aus *Akonitsäureester* u. *Diazoessigester* entstehen je nach den angewendeten Bedingungen zwei stereoisomere *Pyrazolin-3,4,5-tricarbonessigsäuremethylester* (I.), F. 104°, bezw. 153°. Die Verb. vom F. 104° wird durch methylalkoh. KOH zu einer Säure verseift, die bei 118° sintert, bei 155—160° unter Zers. schmilzt, durch wss. HCl zu einer Estersäure, $C_4H_4N_2(CO_2CH_3)_2CO_2H$, F. 167°, verseift und durch Eisessigbromwasserstoff in die stereoisomere Verb., F. 153°, umgelagert wird. Beide stereoisomeren Pyrazolintricarbonessigester gehen beim Erhitzen unter vermindertem Druck in *Trimethylen-cis-3-trans-1,2-tricarbonsäure-cis-1-essigsäuremethylester* (IV.), K_{40}. 210—215°, F. 67°, über, welcher durch Soda zu der Laktonsäure $C_7H_8O_6$, F. 190°, verseift wird.

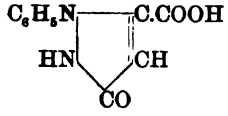
Eduard Buchner und **Hans Dessauer**, *Citrakonsäureester und Diazoessigester* liefern *Methylpyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester* (II), F. 86°, neben einem Öl, das wohl die stereoisomere Verb. enthält. Durch Erhitzen unter vermindertem Druck geht das Additionsprodukt in *Methyltrimethylentricarbonsäuremethylester* (V.), F. 77°, über, welche durch kochende NaOH zu der zugehörigen Säure, F. 191°, verseift wird.

Eduard Buchner und **Hans Dessauer**, *Itakonsäureester und Diazoessigester* addieren sich zu *Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester* (III), F. 91°, welcher sich beim Erhitzen unter Stickstoffverlust in ein Öl verwandelt, das eine ungesättigte Säure enthält. Durch Verseifung des Öles wurde isoliert *Trimethylen-1,2-dicarbon-1-essigsäure*, F. 212°, die zu dem Ester (VI.) zugehörige freie Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 868—81. 9/4. [22/3.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch. Kiel. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Über isomere (n)-Phenylpyrazolone*. Zwei isomere (n)-Phenylpyrazolone sind dargestellt vom F. 118°, bezw. 154°. Das Phenylpyrazolon vom F. 118° wird erhalten: 1. aus Dicarboxylglutakonsäureester und Phenylhydrazin,

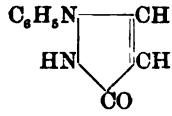
wobei intermediär Phenylpyrazoloncarbonsäure auftritt, die isomer mit der von WISLICENUS aus Oxalessigester ist. Konstitution (I.).

I.



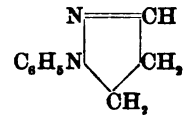
(2)-Phenylisopyrazolon-(3)-carbonsäure.

II.



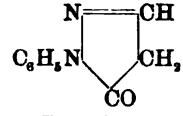
(2)-Phenylisopyrazolon.

III.



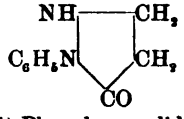
Dem von ihr derivierenden Phenylpyrazolon kommt deshalb die Konstitution (II.) zu, und dasselbe ist nicht identisch mit Vfs. Phenylpyrazolon (S. 270). — 2. Aus Oxalessigesterhydrazid nach WALKER. — Das Phenylpyrazolon vom F. 154° entsteht 1. aus (1)-Phenylpyrazolin (III.) und muſs daher die Konstitution (IV.) besitzen. — 2. Durch Oxydation von (1)-Phenylpyrazolidon. Dieses Prod. ist identisch mit demjenigen Vfs. Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und erst in den Derivaten isomer. — 3. Aus β-Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin. Es giebt eine gelbe alkalilösliche Nitrosoverb. und $FeCl_3$-Rk. Hiernach sind für die vom Vf. aus Akrylsäure und Phenylhydrazin mittels Propiolsäureester erhaltenen Verbb. die Konstitutionsformeln V. und VI.:

IV.



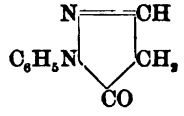
(1)-Phenylpyrazolon.

V.



(1)-Phenylpyrazolidon.

VI.



(1)-Phenylpyrazolon.

beizubehalten und die Einwürfe von F. STOLZ (S. 581) hinfällig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 946—48. 9/4. [21/3.].) HEFELMANN.

E. G. Rouvier, *Fixierung von Jod durch Stärke.* Vf. bringt neue Belege für seine bereits früher (**93**. II. 935) ausgesprochene Ansicht über den Gang der Jodaufnahme durch Stärke. (C. r. **118**. 743—44. [2/4.].) SACHSSE.

Gummi arabicum *und Gummi Senegal.* Arabisches Gummi und Dextrin geben beim Erhitzen mit NaOH-Lsg. braungelbe Lsgg., während Gummi Senegal kaum eine gelbliche Lsg. liefert. Wss. Lsg. von arabischem Gummi giebt mit KOH-Lsg. und einigen Tropfen Cu_2SO_4-Lsg. einen blauen Nd., der sich an der Oberfläche der Fl. ausscheidet, Gummi Senegal liefert einen weit dunkleren Nd., der sich in Flocken am Boden absetzt. Um diese Gummis bei Ggw. von Dextrin zu unterscheiden, fällt man die wss. mit KOH-Lsg. und Cu_2SO_4-Lsg., erhitzt, um die entstandene Dextrinverb. zu l., filtriert, wäscht den Nd. mit W. u. l. ihn in HCl. Man fällt darauf das Gummi durch einen groſsen Überschuſs von A., läſst den Nd. 12—24 Stdn. absitzen, dekantiert und wäscht mit A. Man verdampft den von dem Gummi aufgesaugten A., löst in W. und prüft wie oben in KOH-Lsg. u. Cu_2SO_4-Lsg. (Journ. de pharm. d'Anvers; Rev. intern. falsific. **7**. 117.) HEFELMANN.

Robert Otto, *Die Krystallform des Kaliumisocyanats.* Kaliumisocyanat, welches aus alkohol. Lsg. in dünnen durchsichtigen Blättern krystallisiert, wird bei seiner Darst. im Groſsen aus wss. Lsg. nicht selten in wohl ausgebildeten Formen erhalten. Es werden die Ergebnisse der krystallographischen Unters., welche durch L. BRUGNATELLI in Rom vorgenommen wurde, mitgeteilt. Kaliumisocyanat krystallisiert tetragonal. Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet. Die Doppelbrechung ist sehr ener-

gisch und positiv. Das Salz ist isomorph mit *Thalliumsulfocyanat*. Ob ein Isomorphismus zwischen anderen Sulfocyanaten und Cyanaten stattfindet, müssen weitere Beobachtungen lehren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 837—38. 9/4. [13/3.].) MEYER.

R. Ed. Liesegang, *Rhodanammon, Sulfocarbamid und Thiosinamin.* Vf. diskutiert die Verwendbarkeit dieser drei Verbb. als Fixiermittel für auskopierte Chlorsilberbilder. *Rhodanammon* löst Chlorsilber zwar in beträchtlichen Mengen auf, läfst es jedoch beim Verd. mit W. wieder ausfallen. Es wird dann ein nachträgliches Fixieren mit unterschwefligsaurem Natron notwendig. *Sulfocarbamid*, welches ebenfalls Chlorsilber löst, hält dasselbe beim Verd. mit W. in Lsg.; bei Ggw. von Silbernitrat jedoch, entsteht — was bei dem Auskopierprozefs von Wichtigkeit ist — ein voluminöser, weifser Nd., welcher im Überschufs von Sulfocarbamid und in W. uml. ist, sich aber in SS. leicht löst. Alkalien wandeln ihn in einen roten Körper um, welcher schnell in schwarzes Schwefelsilber übergeht. *Thiosinamin* verhält sich Chlorsilber gegenüber wie Sulfocarbamid. Silbernitrat giebt zwar auch eine weifse Fällung, welche aber im Überschufs von Thiosinamin oder Silbernitrat, wie auch in W. und SS. ll. ist. Thiosinamin ist daher von den drei genannten Verbb. für den bezeichneten Zweck allein brauchbar. (Phot. Arch. **35**. 97—98. 1/4.) MEYER.

L. Rousset, *p-Dimethylamidobenzylalkohol.* Vf. ging von dem p-Dimethylamidobenzaldehyd aus, der nach der Methode von KNÖFLER und BOESSNECK (**88**. 101) dargestellt wurde. Die Reduktion dieses Aldehyds mit Na-Amalgam giebt nicht den entsprechenden A., sondern einen bei 153° schm. Körper, über den Vf. später berichten wird. Um den A. zu erhalten, erhitzt man den Aldehyd mit konz. Kalilauge, wobei neben dem A. noch p-Dimethylamidobenzoësäure entsteht. Der *p-Dimethylamidobenzylalkohol*, $C_6H_4.CH_2OH(1).N(CH_3)_2(4)$, bildet weifse Krystalle, die bei 62° schm. und im Lichte gelb werden, l. in W., A., Ä. etc. Bei der Lsg. des A. in HCl entsteht ein Chlorhydrat, das dann ein krystallisiertes Chloroplatinat bildet. Den Essigäther des Alkohols, $C_6H_4.CH_2OCOCH_3.N(CH_3)_2$, erhält man durch Erhitzung mit Essigsäureanhydrid, derselbe bildet rötliche Krystalle, die bei 102° schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 318—20. 5/4.) SACHSSE.

L. Brugnatelli, *Krystallform einiger aromatischer Sulfone der Buttersäure. Mit 5 Figuren.* 1. *α-Phenylsulfobuttersäure*, $CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).COOH$, rhombisch mit a : b : c = 0,3889 : 1 : 0,9541; Typus tafelförmig nach (001); die Spaltbarkeit ist am besten nach (001), weniger gut nach (010) entwickelt, die Doppelbrechung ist stark, und zwar negativ; 2Va wurde = 64° 45′ bestimmt.

2. *α-Phenylsulfoisobuttersäure*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C(SO_2.C_6H_5).COOH$. Die monoklinen Krystalle sind nach der Vertikalaxe gestreckt und auf a : b : c = 2,2418 : 1 : 1,7086; ac = 67° 26′ beziehbar. Die Zerbrechlichkeit und die geringe Durchsichtigkeit der Krystalle erlaubten keine nähere optische Unters.

3. *α-Phenylsulfobuttersäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).COOC_2H_5$. Die monoklinen Krystalle sind nach der Klinodiagonale gestreckt u. stark positiv doppeltbrechend. Die Messungen führen zu a : b : c = 1,9520 : 1 : 1,1037; ac = 71° 28′.

4. *α-Phenylsulfobuttersäureäthylester*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C(SO_2.C_6H_5).COOC_2H_5$. Die rhombischen Krystalle mit a : b : c = 0,9473 : 1 : 0,7572 sind von verschiedenem Typus, meist nach (001) tafelförmig. Die optischen Konstanten wurden nicht bestimmt.

5. *p-Tolylsulfoisobuttersäureäthylester*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C(SO_2.C_7H_7).COOC_2H_5$. Die Krystalle, deren optische Unters. nicht durchführbar war, sind rhombisch mit a : b : c = 0,4770 : 1 : 0,7811. Die chemischen Verbb. wurden von R. OTTO (Braunschweig) hergestellt, die Krystalle vom Vf. aus der Lsg. in Ä. gezogen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5.] **3**. 78—82. [21/1.*] Rom. Mineralienkabinett der Univ.) NIES.

Loth. Meyer jun. und **Otto Stein**, *Über die Zerlegung der Phenyldibrombuttersäure in ihre optisch-aktiven Modifikationen.* Im Anschluſs an die Spaltung der Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäuredibromid) in optisch-aktive Modifikationen (**92.** II. 651. 900; **93.** I. 528. 887; **93.** II. 369) untersuchten Vff. das nächst Homologe, die Phenyldibrombuttersäure (Phenylisocrotonsäuredibromid; FITTIG u. JAYNE; OBERMÜLLER u. SCHIFFER) in gleicher Richtung. Hierbei zeigte sich, daſs letzteres Dibromid ein optisch-inaktives Gemenge von mindestens zwei optisch-aktiven Säuren ist, die sich infolge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Brucinsalze in rechts- und linksdrehende Säuren spalten lassen.

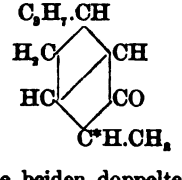
Bei Einw. von 1 Mol. Brucin auf 1 Mol. Säure in absol. A. krystallisierte das schwerer l. Brucinsalz der Rechtsphenyldibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2.C_{23}H_{26}N_2O_4$ (F. ca. 120° unter Zers., wasserklare Stäbchen; unl. in W.), aus, welches nach Zerlegung mit verdünnter Salzsäure die Rechts-Phenyldibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (strahlig verwachsene Krystalle; $[\alpha]_D = +49{,}8°$), lieferte. Aus dem ll., in der Mutterlauge vorhandenen Brucinsalz wurde die Links-Phenyldibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (strahlig verwachsene Krystalle aus A.; $[\alpha]_D = -54{,}1°$), in Freiheit gesetzt. Beide aktiven Säuren gleichen mit Ausnahme des optischen Verhaltens vollkommen der inaktiven Säure.

Die gefundenen Drehungswerte stellen noch nicht die Maxima des Drehungsvermögens der Säure dar, und gelang es, teils durch Einw. von $^1/_2$ Mol. Brucin auf 1 Mol. Säure, teils durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes mittels absol. A. das Drehungsvermögen der Rechtssäure von $[\alpha]_D = +49{,}8°$ bis auf $+83{,}8°$, resp. $+88{,}3°$ zu erhöhen. Daſs das Drehungsvermögen der Phenyldibrombuttersäure sich beträchtlich über dasjenige der Phenyldibrompropionsäure ($[\alpha]_D = +67{,}5°$) erhebt, steht vielleicht mit der längeren Seitenkette in Beziehung. Noch nicht sicher bestimmt ist, ob Vff. bereits das höchste (konstante) Drehungsvermögen erreicht haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 890—94. 9/4. [19/3.*] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

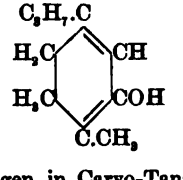
F. W. Semmler, *Über Tanaceton und seine Beziehungen zu Thujon.* Hinsichtlich der Konstitution des Tanacetons wurde vom Vf. infolge des betr. Lichtbrechungsvermögens und der übrigen physikalischen Konstanten als feststehend angenommen, daſs in dieser Verb. keine doppelte Bindung vorhanden ist.

Wird Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$ (K. 203°), in zugeschmolzenen Röhren auf 280° ca. 24 Std. erhitzt, so resultiert ein Körper von intensivem Kümmelgeruch, welchen Vf. mit dem Namen *Carvo-Tanaceton*, $C_{10}H_{16}O$ (K. 228°; $n_D = 1{,}4835$; $D^{17}.0{,}9373$) bezeichnet. Derselbe giebt das *Oxim*, $C_{10}H_{16}NOH$ (F. 92—93°, Krystalle aus Methylalkohol), und scheint nach seinen physikalischen Konstanten ein Alkohol $C_{10}H_{15}OH$ mit zwei doppelten Bindungen zu sein. Durch die nahen Beziehungen zum Carvon könnte dem Tanaceton die Formel (I.) zukommen, während sich für das aus demselben durch Invertierung gewonnene *Carvo-Tanaceton* die Formel (II.) aufstellen lieſse.

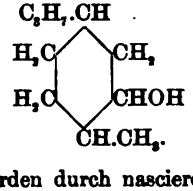
I.



II.



III.



Die beiden doppelten Bildungen in Carvo-Tanaceton werden durch nascierenden Wasserstoff (mittels Na in absol. alkoh. Lsg.) reduziert, wobei *Tetrahydrocarvotanaceton* (III.), $C_{10}H_{20}O$ (K. 219—220°, dickliches, nach Terpineol riechendes Öl; $D^{17}.0{,}9014$; $n_D = 1{,}4685$), entsteht.

Das Carvotanaceton ist mit dem WALLACH'schen Dihydroxycymol (K. ca. 237°) nicht identisch. Ebensowenig sind Tanaceton und Thujon identisch, da letzteres, resp. Salvon, keine feste Disulfitverb. geben u. sich auch im Drehungsvermögen vom Tanaceton (bei 100 mm = + ca. 68°) unterscheiden.

Tanaceton, Thujon und Salvon liefern dieselben Ketocarbonsäuren u. Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen, und nimmt Vf. an, daſs die Verschiedenheit dieser Verbb. durch das mit (*) bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom der Tanacetonformel (I.) bedingt ist, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 895—98. 9/4. [Febr.] Greifswald.)
WACHTER.

Heinrich Apetz und **Karl Hell**, *Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon.* HELL und KITROSKY hatten früher (**91**. I. 917) gezeigt, daſs nur leicht oxydable Verbb., wie Aldehyde, Ketone, ungesättigte aliphatische Verbb. etc., mit HNO_2 Nitrite bilden. Es werden zunächst H-haltige Reduktionsprodukte gebildet, die sich dann mit der Aldehydgruppe zu CN kondensieren. Diese Verss. wurden inzwischen fortgesetzt. — Durch Einwirkung von HNO_2 auf *Methylhexylketon* entstand ein Nitril vom K. eines Gemenges von *Capronitril* und *Önanthonitril*. — Bei *Acetophenon* wurde neben Nitroprodd. des Acetophenons u. Benzoësäure *Benzonitril* erhalten. — Benzaldehyd läſst sich durch HNO_2 in kein Nitril überführen, ebensowenig Furfurol. — Einw. von HNO_2 auf Aceton. Durch Überschichten von Aceton mit konz. HNO_2 erhielten BEHREND und SCHMITZ (**93**. I. 823) ein öliges Prod., das vermutlich schon KANE darstellte und für ein Gemenge von salpetrigsaurem Pteleyloxyd und Mesitylaldehyd erklärte, u. das später FITTIG (LIEBIG's Ann. **110**. 43) wieder beobachtet hat. Als Hauptprodukt nehmen BEHREND und SCHMITZ darin den Salpetrigsäureester eines Oxyisonitrosoacetons oder ein Nitroisonitrosoaceton an. Vff. lieſsen auf Aceton starke rauchende HNO_2 unter Abkühlen einwirken und erhielten ein Öl von dem Verhalten des von BEHREND u. SCHMITZ beschriebenen Körpers. Beim Zers. des Öles mit W. entwich neben CO_2 und NO auch N_2O, und die hellgelbe Lsg. ergab mit Phenylhydrazin das von SANDMEYER beschriebene *Phenylhydrazinderivat der Brenztraubensäure*. Die Analyse des Öles sprach für ein Gemisch von $C_3H_4N_2O_4$ mit CHO.CO.CH(NOH). Durch Einw. von NH_3 auf das Öl entstand ein Körper, hellgelbe, glänzende Blättchen, von der empirischen Formel $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ oder $C_{12}H_{11}N_9O_3$, der nach dem Lösen in konz. H_2SO_4 und Wiederausfällen mit W. die Verb. $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ von gleichem Habitus, wie das Ausgangsmaterial, lieferte. Bei der Acetylierung der Verb. $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ treten zwei Acetyle ein; die *Acetylverbindung*, $C_{28}H_{26}N_{18}O_8$, gelblich weiſse, seidenglänzende Nadeln vom F. 164—165°, läſst sich nicht in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln. Die *Benzoylverbindung*, kleine, gelblich weiſse Nadeln vom F. 193 bis 195° zeigt die Formel eines *Tribenzoylproduktes*, $C_{24}H_{19}O_{18}\cdot O_6(C_6H_5CO)_3$. Beim Nitrieren entsteht das der Benzoylverb. entsprechende *Trinitroprodukt*, $C_{24}H_{19}O_{18}\cdot O_6(NO_2)_3$, gelblich weiſse Nadeln. Bromieren liefert eine Verb., die scheinbar 8 Br enthält und noch näher untersucht werden soll.

Die Verss. über die Oxydation des NH_3-Derivates, $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$, mit $KMnO_4$ sind noch nicht abgeschlossen. So viel steht indes fest, daſs nur ein Teil des C und H oxydiert wird, daſs jedoch sämtlicher N sich in Form der Säure $C_3H_3N_3O_3$ im Oxydationsprodukt vorfindet. Diese *neue Säure*, $C_3H_3N_3O_3$, ist ein Isomeres oder Polymeres der Isomeren der Cyanursäure oder Fulminursäure und bildet eine sehr kräftige Säure.

Bei der Einw. von HNO_2 auf Aceton entsteht neben der von BEHREND und SCHMITZ angenommenen Verb. CH_3.CO.C(ONO)(NOH), bezw. CH_3.CO.C(NO_2)(NOH) wahrscheinlich ein Aldehyd, CHO.CO.CHNOH, der wegen seiner Zersetzlichkeit nicht

isoliert werden kann. Die Kondensation dieses Aldehyds mit NH_3 geschieht dann wie folgt:

$$\begin{array}{rl} 8C_3H_3NO_3 = & C_{24}H_{24}N_8O_{24} \\ + 10NH_3 = & H_{30}N_{10} \\ \hline & C_{24}H_{54}N_{18}O_{24} \\ - 18H_2O & H_{36}\ O_{18} \\ \hline & C_{24}H_{18}N_{18}O_6 \end{array}$$

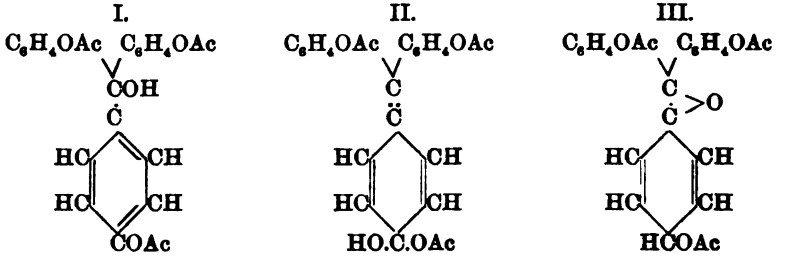
Die Verb. $C_{24}H_{18}N_{18}O_6$ differiert nur um 4 H von $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$. Man gelangt, wie Vff. darlegen, zu einer völligen Übereinstimmung, wenn man annimmt, daſs bei Kondensation nicht nur der Isoaldehyd CHO.CO.CH.NOH, sondern auch die BEHREND'sche Verb. $CH_3CO.C(ONO)(NOH)$, bezw. die daraus zunächst entstandenen Verseifungsprodd. $CH_3CO.C(OH)(NOH)$ oder $CH_3CO.C(NH_2)(NOH)$ beteiligt gewesen sind. In der Verb. $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ ist kein CH_3 mehr vorhanden, mithin muſs das Hauptprod. der Kondensation ein methylfreies Acetonderivat sein. Das gleiche Prod., $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$, entsteht übrigens auch durch Einw. von NH_3 auf das Produkt der Einw. von N_2O_3 auf Aceton, das nach SANDMEYER hauptsächlich ein Isonitrosoaceton darstellt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 933—46. 9/4. [März.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

L. Rousset, *p-Amidoacetophenon und p-Amidophenyläthylalkohol.* Zur Darst. des *Amidoacetophenons* hat Vf. das Verfahren von DREWSEN und KLINGEL etwas modifiziert. Man erhitzt im Ölbade und am Rückfluſskühler eine Stunde lang ein äquimolekulares Gemisch von Acetanilid, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Chlorzink, wobei man zeitweilig umschüttelt, um das vorher gepulverte Chlorzink vollständig aufzulösen. Das erhaltene Öl wird in sd. W. gegossen, worauf man die Fl. mit Natronlauge etwas absättigt, Übersättigung ist zu vermeiden, weil die Fällung von Zinkoxyd nicht vorteilhaft sein würde. Nach der Abkühlung setzt sich eine weiche M. ab, die man von der Fl. scheidet und in konz. HCl l. Diese Lsg. erhitzt man 4 Stunden am Rückfluſskühler. Man erhält eine braune Fl., die man mit Natron neutralisiert u. mit Wasserdämpfen destilliert, um das aus dem unzersetzten Acetanilid stammende Anilin zu entfernen. Beim Abkühlen erhält man eine wss. Schicht, aus der p-Amidoacetophenon krystallisiert, u. ein braunes Öl, welches dieses Prod. ebenfalls enthält. Dieses Öl wird mehrmals mit Ä. ausgezogen, der das p-Amidoacetophenon löst. Sobald das Öl sich in eine feste M. umgewandelt hat, l. man den darin verbliebenen Rest des Amidoacetophenons mit A. Diese alkoh. Lsg. versetzt man mit Ä., wodurch ein schwarzes Harz gefällt wird. Die äther. Lsgg. werden dann vereinigt und destilliert. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum destilliert, wobei unter 18 mm zwischen 195—210° das p-Amidoacetophenon übergeht. Reduziert man das p-Amidoacetophenon mit Na-Amalgam, so erhält man neben einer unl., krystallisierten, bei 250° schm. Substanz von bis jetzt unbekannter Zus. den sekundären *p-Amidophenyläthylalkohol*, $C_6H_4CHOHCH_2.NH_2$. Dieser A. bildet bei 93° schm. Krystalle und giebt mit HCl ein Chlorhydrat und mit Platinchlorid ein Chloroplatinat. Beim Erhitzen des A. mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat $C_6H_4.CHOCOCH_2CH_2.NHCOCH_3$, weiſse Krystalle, die bei 192° schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 330—22. 5/4.) SACHSSE.

Paul Herschmann, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol.* Der von ZETTEL durch diese Rk. dargestellte Körper ist, wie aus vorliegender Arbeit hervorgeht, *Tetrachlordiazoamidobenzol;* denn die bei der Reduktion desselben neben Dichloranilin entstehende Verb. ist *Dichlorphenylhydrazin* und nicht Dichlorphenylendiamin. Das Dichlorphenylhydrazin reduziert FEHLING'sche Lsg., verbindet sich aber nicht mit Aldehyden und Ketonen. Die Konstitution als Hydrazin wird erwiesen durch die Rk. mit Jodlsg., bei welcher *Dichlorjodbenzol*, K. 250—251°, dessen Nitroverb. bei 82° schm., entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 767—68. 9/4. [5/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

R. Diefenbach, *Zur Kenntnis des o-Anisidins.* Vf. suchte das Äthylenphenylendiamin, $C_6H_4(NH)_2C_2H_4$, auf eine neue Weise darzustellen mittels des o-Anisidoäthylamins, $H_2N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4OCH_3$. Als Ausgangsmaterial diente GABRIEL's Bromäthylphtalimid, in dem Br leicht durch einen Aminrest ersetzt werden kann. *o-Anisidoäthylphtalimid*, $C_6H_4O_2 : N.CH_2.CH_2NH.C_6H_4OCH_3$, durch Einw. von 1 Mol. Bromäthylphtalimid auf 2 Mol. o-Anisidin erhalten, gelbe Krystalle, F. 118—119°. Durch Spaltung mit konz. HCl entsteht daraus *salzsaures Amidoäthyl-o-anisidin (o-Anisidoäthylamin)*, $OCH_3.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.NH_2.2HCl$, grünlich weifse Krystalle, F. 156°. *Pikrat*, hellgelbe Krystalle. *Freie Base*, K. 277—280°, farbloses Öl, das an der Luft sich bald färbt u. nach faulen Fischen riecht. Salze: *Dithiocarbaminsaures Salz*, farblose Krystalle, F. 123°. — *Phenylthioharnstoff*, Krystalle, F. 117 bis 118°. — *Dibenzoylverbindung*, Krystalle, F. 134—135°. — *Amidoäthyl-o-amidophenol*, $NH_2.C_2H_4.NH.C_6H_4.OH$, durch Einw. von HJ auf Amidoäthylanisidin erhalten. Pikrat, F. 158—160°. *Jodwasserstoffsaures Salz*, kryst. mit $1H_2O$, F. 106—107°. Daraus wurde *schwefelsaures Salz*, Krystalle, erhalten auf Zusatz von SO_2 und Na-Acetat. Das schwefelsaure Amidoäthyl-o-amidophenol wurde auch durch Erhitzen von o-Anisidoäthylphtalimid mit HJ, Abdestillieren der unverbundenen HJ, Entfärben mit SO_2 u. Fällen mit Na_2SO_4 erhalten. — *Salzsaures Salz*, aus dem Sulfat, blafslilafarbene Krystalle. — *Tetrabenzoylverbindung*, farblose Krystalle, F. 63—65°. — *Freies Amidoäthyl-o-amidophenol.* Gelbliches Öl, erstarrt zu Krystallen, F. 154 bis 155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 928—33. 9/4. [28/3.] Berlin. I. Chem. Inst. Univ.)
HEFELMANN.

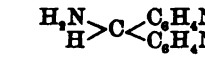
J. Herzig und **Th. v. Smoluchowski**, *Zur Kenntnis des Aurins.* Das *Acetylaurin* schm. nach Vff. ganz rein bei 171—172° und enthält nach den Analysen der Vff., sowie nach den Acetylbestimmungen drei Acetylgruppen. Frühere Autoren nehmen nur zwei Acetylgruppen an. Das Acetylaurin läfst sich nicht weiter acetylieren, scheint also keine freie, durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbare Hydroxylgruppe mehr zu enthalten. Das Acetylaurin ist farblos und beständig, woraus gefolgert wird, dafs dasselbe ähnlich konstituiert sein mufs, wie Leukaurin und Hydrocyanaurin, gleichwohl ist der dritte Acetylrest in Form eines ganzen Essigsäuremolekülś angelagert. Demnach leitet sich das Acetylaurin nicht vom *Aurin* ($C_{19}H_{14}O_3$), sondern von einer Verb. $C_{19}H_{16}O_4$ ab, liefert aber trotzdem bei der Verseifung Aurin. Durch Reduktion wird das Acetylaurin in das bereits bekannte, auf anderem Wege gewonnene *Triacetylleukaurin*, F. 136—137°, übergeführt. Nach diesem Verhalten halten Vff. die Formel I. für Acetylaurin für die wahrscheinlichste, diskutieren jedoch die Formeln II. und III. als möglich:



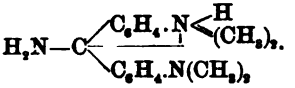
Ein Präparat von Acetylaurin, bei welchem CARO und GRAEBE den F. 157 bis 158° beobachtet haben, änderte durch Umkrystallisieren und weitere Acetylierungsversuche durch Vff. seinen F. nicht. Vff. vermuten, dafs ein Methylaurin vorliegt. (Monatshefte f. Chemie **15**. 73—84. 31/3. [11/1.*] Wien. I. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Rosenstiehl, *Blaufärbung des Leukoauramins durch Säuren.* Vf. hat kürzlich (S. 731) gefunden, daſs in den Triphenylcarbinolderivaten Färbung auftritt, wenn in dem Moleküle zwei Radikale von entgegengesetzter Funktion vorhanden sind. Das eine dieser Radikale ist mit dem Methankohlenstoff verbunden, das andere hängt in p-Stellung zu diesem Kohlenstoff an der Phenylgruppe; diese Auffassung steht im Einklang mit fast allen bekannten Thatsachen. Bei der Unters. des Leukoauramins hat GRÄBE (**88**. 148) gefunden, daſs dasselbe sich mit Säuren blau färbt, vorübergehend mit HCl, beständig mit Eisessig. Um diese Rk. zu erklären, nimmt GRÄBE zwei Modifikationen an, und zwar:

Farblose Form



Gefärbte Form

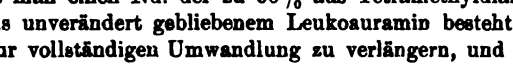


Die von GRÄBE beobachteten Färbungen finden sich auch mit demselben Eigentümlichkeiten, wenn man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Säuren behandelt. Diese Substanz hat übrigens mit dem Leukoauramin eine ähnliche Konstitution, denn wenn man mit A die Gruppe $C_6H_4.N(CH_3)_2$ bezeichnet, so ist das Leukoauramin (I.) von der Benzhydrolverb. (II.):

I. II.

nur dadurch verschieden, daſs NH_2 an Stelle von OH steht.

Behandelt man das nach GRÄBE dargestellte Leukoauramin mit überschüssiger verd. HCl, und macht man nach 30 Minuten im Wasserbade die Lsg. mit Natron alkal., so erhält man einen Nd. der zu 90% aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und nur zu 10% aus unverändert gebliebenem Leukoauramin besteht. Es ist nicht gut, die Einw. bis zur vollständigen Umwandlung zu verlängern, und es ist unumgänglich nötig, so viel HCl anzuwenden, daſs die Fl. nicht blau, sondern grünlich oder farblos ist. Bei Ggw. einer unzureichenden Menge HCl erleidet das Benzhydrol selbst eine Umwandlung, auf die Vf. in einer anderen Arbeit zurückkommen wird. Das Hauptprodukt dieser Zers. ist $A_2{=}C{-}H$, die Leukobase des hexamethylierten Parisvioletts. Die Gleichung, welche die Entstehung des Benzhydrols aus Leukoauramin darstellt, ist folgende:



Es existiert also kein Leukoauramin in blauer Form. Die Verb., die GRÄBE so aufgefaſst hat, ist das Tetramethyldiamidobenzhydrol, dessen Chlorhydrin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2{=}C{<}^{Cl}_{H}$, schön blau gefärbt ist und sich der eingangs ausgesprochenen allgemeinen Regel fügt. (C. r. **118**. 741—43. [2/4.*].) SACHSSE.

H. v. Pechmann und **L. Frobenius**, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol.* (Vorläufige Mitteilung.) Es wurde die Ansicht ausgesprochen (**94**. I. 586), daſs unter den von GRIESS durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in konz. Ammoniak erhaltenen Prodd. Diazobenzolderivate des Ammoniaks sind. Durch Substitution des Wasserstoffs durch den Diazobenzolrest können hierbei entstehen: Diazobenzolamid, $C_6H_5N:N.NH_2$, Bisdiazobenzolamid, $(C_6H_5N:N)_2NH$ und Trisdiazobenzolamid, $(C_6H_5N:N)_3N$. Das Bisdiazobenzolamid hatte schon GRIESS unter Händen, aber nicht richtig gedeutet, indem ihm die um die Elemente des Wassers reichere Formel $C_{12}H_{12}N_6O$ erteilt wurde. Vff. schlossen auf die Formel der GRIESS'schen Verb. aus

ihrer Analogie mit dem *Bis-p-diazotoluolamid*, $C_7H_7N : N.NH.N : NC_7H_7$ (Z. 82—83° unter Verpuffen; orangegelbe Prismen; zitronengelbes Pulver aus der alkal. Lsg. mittels CO_2; glzd. gelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton mittels W.). Letzteres erhielten Vff. durch Eintropfen von konz. p-Diazotoluolchloridlsg. bei 0° in möglichst konz. Ammoniak (starker Überschuſs). Es scheidet sich eine gelbe, sich unter Gasentwicklung relativ leicht zersetzende Substanz aus, und aus dem Filtrat krystallisiert das Bisdiazoamid. Die neue Verb. ist schwach sauer, explodiert weniger heftig als das Bisdiazobenzolamid, giebt auffallend beständige, gelbe alkal. Lagg., wird durch konz. Salzsäure vorübergehend dunkelviolett, durch konz. Schwefelsäure vorübergehend fuchsinrot gefärbt und wird beim Kochen in verd. Säuren in Stickstoff, Kresol und Toluidin (typisches Verhalten der Diazoamidoverbb.) gespalten:

$$C_{14}H_{15}N_5 + H_2O = C_7H_7OH + C_7H_7NH_2 + N_4.$$

Nebenbei entsteht etwas Ammoniak. Der Imidowasserstoff scheint durch Säureradikale und Diazoreste substituierbar zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 898—900. 9/4. [24/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Eugen Bamberger, *Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen.* (VII. Mitteilung über Diazoverbb.) Wie sich β-Isodiazonaphtalin leicht in β-Diazonaphtalinsäure überführen läſst, so kann man auch *Isodiazobenzol* sehr viel leichter in *Diazobenzolsäure* umwandeln, als das Diazobenzol selbst. Bei der Oxydation der Isodiazoverbb. scheinen zunächst alkylierte Nitrosohydroxylamine zu entstehen, die sich dann zu den Nitraminen umwandeln:

$$R.NH.NO \longrightarrow R.N(\dot{O}H).NO \longrightarrow R.NHNO_2.$$

Das hypothetische Zwischenprod. erleidet zum Teil auch einen Zerfall:

$$C_6H_5.N(\dot{O}H).NO = C_6H_5.NO + NOH,$$

so daſs neben Diazobenzolsäure zugleich Nitrosobenzol entsteht. Die Oxydation des Isodiazobenzolkaliums geschieht mittels Ferricyankaliums in alkal. Lsg. unter Kühlung.

Die Überführung acylierter Nitrosamine in Isodiazokörper verlief nicht in dem erwarteten Sinne; denn es entstanden Diazoverbb., aus denen erst durch Umlagerung mit konz. KOH-Lsg. Isodiazokörper gebildet wurden. — Schlieſslich hat Vf. Verss. begonnen, um die Verwandtschaft zwischen Isodiazokörpern u. Diazosäuren auch im Verhalten gegen alkylierende Agenzien nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 914—17. 9/4. [22/3.] Zürch. Chem.-analyt. Lab. Polytech.) HEFELM.

S. Gabriel und **Theodor Posner**, *Zur Kenntnis des o-Cyanbenzylcyanids* (vgl. (**93**. I. 259). Vff. fassen das Produkt der Einwirkung von o-Cyanbenzylcyanid auf Essigsäureanhydrid nicht mehr als Diacetylcyanbenzylcyanid, sondern als *Pseudodiacetylcyanbenzylcyanid*, $C_6H_4{<}^{C(CN) : C.CH_3}_{CN \quad \dot{O}.CO.CH_3}$, auf, u. zwar auf Grund folgenden Verhaltens. Bei der Behandlung mit Natriumäthylat verwandelt es sich in *α-o-Dicyan-β-äthoxyallylbenzol*, F. 119°, $C_6H_4{<}^{C(CN) : C.CH_3}_{CN \quad \dot{O}.C_2H_5}$. Die Konstitution des letzteren wird bewiesen durch die Behandlung mit HJ, bei welcher Jodäthyl und Methylcyanisocarbostyril entstehen. — Beim Zusammenschmelzen von o-Cyanbenzylcyanid mit Benzoylchlorid und darauffolgender Behandlung mit Alkalien entsteht neben einer in Alkalien unl. Verb. (s. unten) ein Kaliumsalz, welches sich in ein Silbersalz überführen läſst und durch HCl in *Cyanphenylisocoumarin*, F. 204—205°, übergeführt wird. Versetzt man die Lsg. des Kalisalzes mit Salmiak, so fallen weiſse

Nadeln des *o-α-Dicyan-β-oxystilbens*, $C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_5}_{CN\quad OH}$, aus, welche, rasch erhitzt, bei 105—106°, langsam erhitzt, bei 109—110° schm., bei längerem Erhitzen auf 110—120° wieder erstarren, um bei 290° wieder zu schmelzen. Die oben gegebene Konstitution des o-α-Dicyan-β-oxystilbens wird durch folgende Rkk. wahrscheinlich gemacht. HCl in die äther. Lsg. dieser Verb. eingeleitet, wird addiert unter Bildung einer neuen Verb. $C_{16}H_{11}N_2OCl$, welche bei 220° sintert, bei 270° schm. Beim Erhitzen der salzsauren ätherischen Lsg. auf 100° wird noch H_2O aufgenommen unter Bildung von $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl$, F. 196°. Durch Essigsäureanhydrid wird das Dicyanoxystilben in eine Monoacetylverb., F. 211—213°, übergeführt. Das oben erwähnte Silbersalz liefert mit Jodäthyl ein o-α-Dicyan-β-äthoxystilben, F. 115—116°, welches mit HJ oder HBr in Phenylcyanisocumarin und Halogenäthyl übergeht. Mit Jodmethyl entsteht aus dem Silbersalz die analoge Methoxylverb., F. 140—143°, aus dem Kalisalz entstehen neben diesen Verbb. noch Benzoësäuremethylester und o-Cyanbenzylcyanid. — Die oben erwähnte, in Alkalien unl. Verb., welche bei der Behandlung von o-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid mit KOH entsteht, schmilzt bei 114°, entsteht ohne Mitwirkung von Benzoylchlorid und kann auch durch Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf o-Cyanbenzylcyanid und KOH dargestellt werden. Nach ihrer Entstehung wird dieser Verb. die Konstitution eines *(o-o$_1$-α)-Tricyandibenzyls*, $C_6H_4<^{CH(CN).CH_2}_{CN\quad\quad NC}>C_6H_4$, zugewiesen. — Durch Einw. von 5% NaOH auf o-Cyanbenzylcyanid entsteht eine neue Verb. $C_9H_8N_2O$, welche ll. in fixen Alkalien und verd. Säuren, unl. in NH_3 ist; ihr HCl-Salz zersetzt sich bei 190—200° und krystallisiert mit H_2O, ihr Pikrat schm. unter Zers. zwischen 195 und 205°. Dieselbe ist vielleicht im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<^{CH_2.CN}_{CN} + H_2O = C_6H_4<^{CH_2.CO.NH_2}_{CN} = C_6H_4<^{CH_2.C:NH}_{CO.NH}$$

entstanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 827—37. 9/4. [5/4.*] Berlin. I. Univ.-Lab.)
FROMM.

Felix Lengfeld u. **Julius Stieglitz**, *Über Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureäther).* (Vorl. Mitt.) Während Isothioharnstoffe längst bekannt sind, erhielt man von den Harnstoffen nur ausnahmsweise Isoderivate, und zwar meistens solche mit ringförmiger Bindung. Um einfachere Alkylisoharnstoffe zu gewinnen, suchten Vff. Carbodiphenylimid, $C_6H_5N:C:N.C_6H_5$, das in seiner Konstitution dem Phenylisocyanat, $C_6H_5N:C:O$, entspricht, durch absol. A. zu alkylieren. Es bildete sich der erwartete *Äthylisodiphenylharnstoff (Phenylimidophenylcarbaminsäureäthyläther)*, $C_6H_5NH.C<^{NC_6H_5}_{OC_2H_5}$. Farbloses Öl, nicht erstarrend bei —15°, K^{20}. 200°, ll. in Lg. Beim Einleiten von HCl-Gas in die Ligroinlsg. fällt ein Salz aus, das bei 60—80° unter Gasentwicklung schmilzt, wieder erstarrt und dann bei 225° schmilzt. Das Gas ist C_2H_5Cl, der Rückstand Carbanilid. Das Additionsprodukt mit HCl ist: $C_6H_5HN.C<^{NHC_6H_5}_{Cl}_{OC_2H_5}$. — Das Prod. aus Carbodiphenylimid und HCl giebt mit Na-Äthylat ebenfalls Äthylisodiphenylharnstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 926—27. 9/4. [30/3.] Chicago. Kent. Chem. Lab. Univ.) HEFELMANN.

Robert Hirsch, *Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch aktiven Modifikationen.* Vf. untersuchte auf Veranlassung von Prof. LIEBERMANN Salze des Zimmtsäuredibromids mit einfacheren aromatischen Basen (Anilin, Toluidin etc.) und mit optisch aktiven Alkaloiden (Cinchonin, Brucin etc.). Die Salze krystallisieren meist schön, oft meßbar und sind meist im Verhältnis I Mol. Säure zu 1 Mol. Base

zusammengesetzt. Nur beim Pyridin wurde ein saures Salz, beim Toluidin u. Pyridin aufser den neutralen auch saure Salze aus 2 Mol. Säure u. 1 Mol. Base beobachtet.

Eine Trennung des Zimmtsäuredibromids in die optisch Aktiven durch Aussäen aus optisch-aktiver Säure dargestellten Salze gelang bei Anwendung optisch-inaktiver Basen nicht. Von den optisch-aktiven Alkaloiden bewirkte eine Anzahl die Zerlegung mehr oder weniger gut.

An Stelle des wegen seiner Giftigkeit nicht sehr angenehmen Strychnins läfst sich zur Trennung das billige und ungiftige Cinchonidin verwenden. Es zeigte sich hierbei, dafs das optische Vorzeichen des angewendeten Alkaloids keineswegs die Ausscheidung des Salzes der Säure von entgegengesetztem Vorzeichen bedingt, indem auch der umgekehrte Fall eintritt. Das stark linksdrehende Cinchonidin scheidet in Bzl.-Lsg. das Salz der linksdrehenden Säure zuerst aus. Die Anreicherung des Drehungsvermögens geschah teils durch wiederholte, partielle Salzbildung (LIEBERMANN), teils durch Umkrystallisieren oder Auskochen der Salze mit Ä. oder Bzl. (ERLENMEYER).

Bei Darst. der Salze des Zimmtsäuredibromids ist die Menge des Lösungsmittels wichtig, und löste Vf. im allgemeinen Säure und Base jede für sich in dem in der Kälte erreichbaren Minimum von A. (absol.), resp. Bzl.

Salze der Phenyl-$\alpha\beta$-dibrompropionsäure: 1. Anilinsalz, $C_6H_5NH_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 112°, Nadeln; wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl.). — 2. Neutrales p-Toluidinsalz, $C_6H_4CH_3NH_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 130°, mikr. Kryställchen aus absol. A.). — 3. Saures p-Toluidinsalz, $C_6H_4CH_3NH_2(C_9H_8Br_2O_2)_2$ (F. 133°, aus absol. A.). — 4. Chinolinsalz, $C_9H_7N.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 118°, durchsichtige Krystalle, ll. in A. etc.). — 5. Saures Pyridinsalz, $C_5H_5N.(C_9H_8Br_2O_2)_2$ (F. 138°, rhombische Krystalle, sll. in A. etc.). — 6. Neutrales Piperidinsalz, $C_5H_{11}N.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 120° unter Zers., mefsbare Krystalle, ll. in A., wl. in Bzl.). — 7. Saures Piperidinsalz, $C_5H_{11}N.(C_9H_8Br_2O_2)_2$ (F. 125°, grofse, mefsbare Krystalle, ll. in A., Bzl.). — 8. α-Naphtylaminsalz, $C_{10}H_7NH_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 115°, mikr. Kryställchen aus A.). — 9. β-Naphtylaminsalz, $C_{10}H_7NH_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 142°). — 10. Cinchoninsalz, $C_{19}H_{22}N_2O.C_9H_8Br_2O_2$. — 11. Brucinsalz, $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 88°, mefsbare Krystalle, wl. in k. A., ll. in h. A.). — 12. Conchininsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 110°, wasserhelle Krystalle aus absol. A.). — 13. Cinchonidinsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$ (F. 120°, Nadeln, sll. in A., Ä.), eignet sich besonders für die Gewinnung der Linkssäure. Das zuerst aus 1 Mol. Zimmtsäuredibromid und 1 Mol. Cinchonidin in Bzl. erhaltene Salz lieferte eine Säure von der Drehung $[\alpha]_D = -14{,}4$. Das Salz (20 g), mit Bzl. fünfmal ausgekocht, ergab 7 g Zimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = -54{,}6°$), welches, noch einmal mit Cinchonidin behandelt, ein Salz lieferten, das nach dreimaligem Auskochen mit Bzl. 1,2 g Säure von $[\alpha]_D = -63{,}6$ ergab. Hieraus ist der Wert des Auskochens mit Bzl. für die Steigerung des Drehungsvermögens der Säure ersichtlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 883—88. 9/4. [19/3.*] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

H. Finkenbeiner, *Über optisch-aktives Zimmtsäuredichlorid.* Im Anschlufs an die Mitteilung von C. LIEBERMANN u. Vf. über den gleichen Gegenstand (**93**. I. 887) folgen noch einige Angaben. Das Verhältnis von Säure, Strychnin und A. wurde dahin abgeändert, dafs auf 1 Mol. Strychnin (45 g) etwas mehr als 1 Mol. Säure (45 g) und 500 ccm A. (99,5%ig) genommen wurden. Das nach ca. 40 Stdn. abgeschiedene Strychninsalz (sehr gut ausgebildete Krystalle) gab nach dessen Zerlegung ca. $^1/_5$ des angewandten Zimmtsäuredichlorids an hochpolarisierender Säure ($[\alpha]_D = +56°$). Bei wiederholter Behandlung der letzteren mit Strychnin und A. im angegebenen Verhältnisse wurde die endgültige Grenze $[\alpha]_D = 66{,}5°$ erreicht. Die Strychninsalzmutterlauge der Säure $[\alpha]_D = +56°$ lieferte die linksdrehende Säure von zunächst $[\alpha]_D = -12°$, welche nach weiterer, langsamer Ausscheidung und wieder-

holter Behandlung mit Strychnin (nach 4 Fraktionen) den Höhepunkt $[\alpha]_D = -65{,}9°$ erreichte.

Verss., durch Einhängen von Krystallen aktiver Salze, welche aus optisch-aktiven Säuren und inaktiven Basen erhalten waren, in Legg. der betr. Basen und nicht drehender Säure aktives Material zu erhalten, führten stets zu inaktiven Fraktionen. Besonders geeignet hierzu waren die aus A. aufserordentlich schön krystallisierenden neutralen Salze, das phenyldichlorpropionsaure Anilin, $C_9H_8O_2Cl_2.C_6H_7N$, und das phenyldichlorpropionsaure Chinolin, $C_9H_8O_2Cl_2.C_9H_7N$.

Die Ester des Zimmtsäuredichlorids, der Phenyldichlorpropionsäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ (F. 100—101°, Krystalle), und der Äthylester (flüssig), sind aus optisch-inaktivem Zimmtsäuredichlorid dargestellt, inaktiv, aus den aktiven Säuren hingegen gewonnen, aktiv, und zwar mit dem gleichen Vorzeichen wie die Säure. Aus Säure von $[\alpha]_D = +66{,}5°$ resultierte in alkoh. Lsg. der Methylester mit $[\alpha]_D = +61{,}9°$, der Äthylester mit $[\alpha]_D = +64{,}1°$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 889—90. 9/4. [19/3.*] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Moses Kann und **Julius Tafel**, *Über die Oxydation hydrierter Indole.* Die Hydroindole werden durch Quecksilber- oder Silberacetat, im Gegensatz zu den hydrierten Chinolinbasen, nur zum kleinsten Teil in die nicht hydrierten Indole verwandelt. Dagegen führt die Destillation mit Silbersulfat zum Ziele; letzteres zersetzt sich dabei nach der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 = Ag_2 + SO_2 + O.$$

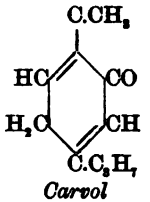
Dihydromethylketol, 5 g mit 6,5 g Silbersulfat und Kieselguhr zur pulverigen Masse verrieben und über freier Flamme destilliert, ergab 2 g *Methylketol*; *Dihydroketol* in derselben Weise behandelt, lieferte 50% *Skatol*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 826 bis 827. 9/4. [15/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (Sechste vorläufige Mitteilung.) Eucarvol, ein neues Carvol. Wird eine sorgfältigst getrocknete Lsg. von rohem Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{14}O.HBr$ (F. 32°, farbl. Krystallmasse von campherähnlicher Konsistenz aus Ä., geruchlos), unter Abkühlung mit Eis bis zur vollständigen Ausscheidung von KBr mit methylalkoh. Kali (1 Kali : 2 A.) versetzt, die M. sofort in mit Eis versetzte verd. Schwefelsäure gegossen, die äth. Lsg. abgehoben, mit Bicarbonat gewaschen etc., so resultiert *Eucarvol*, $C_{10}H_{14}O$ (K. 210—215°; resp. 104° bis 105° bei 25 mm; D^{20}_4.0,948, Öl von an Pfefferminze und Menthon erinnerndem Geruch; beim Kochen einer Spur mit ca. 2 ccm konz. methylalkoh. Lsg. von Kali rein blau färbend, welche Farbe jedoch bei Wasserzusatz verschwindet). Das Hydrobromcarvol erhielt Vf. durch allmählichen Zusatz von Carvol zu Eisessigbromwasserstoff (3 Mol. HBr) unter Eiskühlung, Gieſsen der Fl. nach $^1/_4$ Std. auf Eis, Waschen, Aufnahme in Ä., Trocknen und Verdunsten des Ä. im Vakuum, schliefslich Anwendung einer Kältemischung. Das Hydrobromcarvol liefert mit Hydroxylamin das Hydrobromcarvoxim (F. 136° statt nach GOLDSCHMIDT und KISSER F. 116°), ferner die Phenylhydrazinverb. (F. 123—124° statt G. und K. bei 119°).

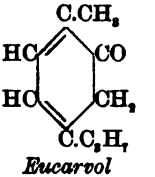
Das Eucarvol dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht, verwandelt sich beim Erhitzen (1 Std.) bis zum Siedepunkt ganz in Carvacrol, liefert mit Hydroxylamin das *Eucarvoxim* (F. 106°, Blättchen), welches von dem *Carvoxim* (F. 74°, aus Carvol und Hydroxylamin) und dem *Isocarvoxim* (K. 142—143°, aus Hydrobromcarvoxim und alkoh. Kali) chemisch verschieden ist.

Carvol u. Eucarvol lassen sich aus ihren Oximen durch Kochen mit verd. H_2SO_4 direkt isolieren, das Isocarvoxim liefert dagegen hierbei Carvacrol. Das Isocarvol ist daher entweder mit dem Carvacrol tautomer oder geht doch sehr leicht in dieses über. Carvol giebt nur durch energische Einw. Carvacrol. Eucarvol geht beim Siede-

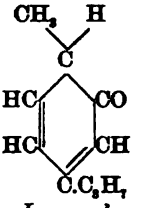
punkt in Carvacrol über. Aus diesen Beziehungen leiten sich unter der Annahme, daſs keine der betr. Verbb. die semicyklische Doppelbindung enthält, folgende Formeln ab:



Carvol



Eucarvol



Isocarvol.

Bei der Reduktion mit Natrium und A. liefert Eucarvol ein anderes *Dihydrocarveol* (K. 217—219°, von Mentholgeruch) als das aus Carvol gewonnene Dihydrocarveol (K. 224,5°).

Nachtrag zur fünften Mitteilung. Bei der Darst. des Terpenols durch Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure (WALLACH) bildet sich in reichlicher Menge *$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol* (F. 69—70° statt 69—90°), dessen blaues Nitrosochlorid aus dem rohen Terpenolgemisch durch Verwandeln in das Acetat und Behandeln mit $NaNO_2$ u. HCl auskrystallisiert.

Terpinen. Zum Nachweis von Spuren von Terpinen neben anderen Terpentinölen und zur Entfernung von Terpinen aus diesen eignet sich vorzüglich das BECKMANN'sche Chromsäuregemisch aus 6 Tln. $K_2Cr_2O_7$ (besser $Na_2Cr_2O_7$ substituiert), 5 Tln. konz. H_2SO_4 u. 30 Tln. W. Beim Schütteln von terpinenhaltigem Terpentinöl mit diesem Reagens scheiden sich sofort braune schmierige Flocken aus, während alle anderen Terpentinöle (Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol, Pinol) unangegriffen bleiben. Es wird hierbei das Terpinen schon in der Kälte vollständig zerstört. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 810—16. 9/4. [18/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

W. A. Noyes, *Über die Camphersäure.* Aus Campheraminsäure hat Vf. eine Aminosäure dargestellt. Das Na-Salz des o-Methylesters der Camphersäure wurde durch $POCl_5$ und NH_3 in den Methylester der Campheraminsäure verwandelt. Das *Amid*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO_2CH_3\\CONH_2\end{matrix}$, kryst. in weiſsen Nadeln, F. 152—153°. Durch NaOBr wird das Amid in den Methylester der *dihydrocampholytischen Säure* übergeführt. *Chlorid*, Täfelchen, F. 244° (unter Zers.). — *β-Campheraminsäure*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Eine von den bisher dargestelten Campheraminsäuren abweichende Säure entsteht durch Erhitzen von Camphersäureimid mit NaOH-Lsg. bei Wasserbadwärme. Glänzende Prismen, F. 182—183°. — *Dihydroaminocampholytische Säure*, $C_9H_{17}NO_2$, entsteht durch Bromieren von β-Campheraminsäure. Perlmutterglänzende Blättchen, fast unl. in A., Ä. und Aceton, ll. in W., wenig löslicher in h. als in k. W. — *Chlorid*, ll. in W. und A. Aus der Säure will Vf. eine dihydrooxycampholytische Säure darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 917—19. 9/4. [1/3.] Terre Hauld. Indiana VStA. ROSE. Polytechnic. Institute.) HEFELMANN.

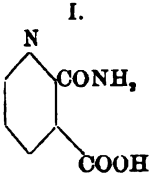
P. Friedländer u. **S. v. Zakrzewski**, *Über 2,3-Naphtylendiamin.* Die β-Naphtoldisulfosäure von der Stellung 2,3,6 wird durch Schmelzen mit NaOH in *2,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure* verwandelt. Daſs bei dieser Schmelze nicht die bei 6 befindliche Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt ist, geht aus dem Verhalten gegen verd. H_2SO_4 vor. Hierbei entsteht ein Dioxynaphtalin, u. zwar nicht das von der Stellung 2,6, sondern das bisher unbekannte *2,3-Dioxynaphtalin*, F. 159°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Lg., fast unl. in W. Es gelang nicht, dieses Dioxynaphtalin zu einem

Naphtochinon zu oxydieren. Mit konz. NH_3 auf 135—140° erhitzt, verwandelt sich dieses Dioxynaphtalin in *2,3-Amidonaphtol*, F. 234°, ll. in A., wl. in Ä., Bzl. u. W. Letztere Verb. entsteht nicht beim Erhitzen der 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure mit Mineralsäuren, indem hierbei NH_3 unter Bildung von Dioxynaphtalin abgespalten wird. Das 2,3-Amidonaphtol bildet eine hochschmelzende Diacetylverb. Steigert man bei der Darst. des 2,3-Amidonaphtols die Temperatur auf 240°, so entsteht statt jener Verb. das *2,3-Diamidonaphtalin*, F. 191°, welches mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverb., F. 247°, mit Eg. eine Anhydroverb., F. 168°, mit salpetriger Säure *Naphtylenaximid*, F. 187°, mit Dioxyweinsäure *Naphtyl-2,3-chinoxalin-o-dicarbonsäure*, F. 192°, und mit kryst. Oxalsäure *Dioxynaphtylchinoxalin*, F. über 350°, bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 761—65. 9/4. [1/3.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.)

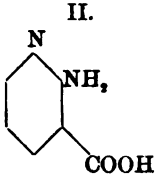
FROMM.

A. Philips, *Zur Kenntnis der Amidopyridincarbonsäuren.* (Vorl. Mitteilung.) Trockenes Ammoniakgas verwandelt Chinolinsäureanhydrid in Bzl.-Lsg. in das Ammoniaksalz der Chinolinaminsäure, $C_5H_3N<\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix}$, welches schon bei Wasserbadtemperatur in das *Chinolinsäureimid*, F. 230°, $C_5H_3N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, übergeht. Mit wässerigem NH_3 geht das Imid in das Diamid der Chinolinsäure, F. gegen 190°, $C_5H_3N<\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$, über, welches beim Schmelzen sich wieder in das Imid zurückverwandelt. Durch Einleiten von SO_2 in die konz. Lsg. von chinolinaminsaurem Ammonium erhält man *Chinolinaminsäure*, F. 168°, welche bei der Behandlung mit Natriumhypobromit *Pyridin-o-amidocarbonsäure*, F. 310°, liefert. Diese letztere Säure spaltet CO_2 ab und geht in ein Amidopyridiu, F. 56°, K. 210°, über, welches mit dem von MARCKWALD beschriebenen $\alpha(2)$-Amidopyridin identisch zu sein scheint. Demnach müfsten der Chinolinaminsäure und der Pyridinamidocarbonsäure die Formeln I. und II. zukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 839 bis 840. 9/4. [20/3.] Genf. Univ.-Lab.)

I.



II.



FROMM.

E. Holdermann, *Über Loretin.* Unter diesem Namen kommt die von CLAUS entdeckte (S. 385) *Meta-jod-o-Oxychinolin-ana-Sulfosäure* als Antiepticum in den Handel. Vf. hat titrimetrische Verss. über die Neutralisation dieser Verb. mit Kalilauge angestellt und findet, indem er die Substanz mit W. übergiefst und bis zur vollständigen Lösung derselben Normalkalilauge zusetzt, wobei das intensiv orangerote neutrale Kalisalz entsteht, dafs die verbrauchte Kalimenge nicht genau einem Molekül entspricht, sondern hinter dem theoretischen Betrage zurückbleibt, ein Umstand, welcher dadurch erklärt wird, dafs das Präparat nicht unbeträchtliche Mengen seines Alkalisalzes enthielt. Titriert man nach Bildung des roten Neutralsalzes weiter, so tritt nach Verbrauch eines zweiten Moleküls Kalilauge die durch die Bildung des basischen Salzes bedingte Grünfärbung auf. Wendet man an Stelle der Kalilauge Natriumdicarbonat an, so tritt wohl die Rotfärbung des neutralen, nicht aber die Grünfärbung des basischen Salzes auf. (Apoth.-Ztg. **9**. 22—23. Lichtenthal in Baden.)

MEYER.

A. Ammelburg, *Zur Kenntnis des Loretins.* Diese Abhandlung richtet sich gegen HOLDERMANN'S (s. vorst. Referat) Angaben über die Neutralisation des Loretins, vor allem gegen die Behauptung, dafs in diesem Präparat, welches von den Höchster Farbwerken geliefert wird, nachweisbare Mengen von Alkalien enthalten seien. Dafs

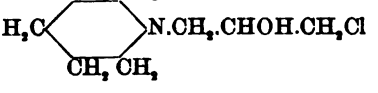
bei HOLDERMANN's titrimetrischen Verss. die Menge der zur Lsg. der Substanz zuzusetzenden Kalilauge weniger betrug, als einem Molekül entsprach, erklärt sich einfach aus der wenn auch geringen Löslichkeit des Loretins in W., infolge deren der Punkt der perfekten Lsg. nicht auch zugleich der Punkt der neutralen Reaktion ist! Durch Alkalidicarbonate wird die Umwandlung der neutralen Salze in basische (deren Farbe im reinen Zustande nicht grün, sondern gelb ist) allerdings **nicht** bewirkt, wohl aber durch **neutrale** Alkalicarbonate, wobei eine Spaltung der letzteren in Dicarbonat und freies Alkali vor sich geht. Aufserdem mufs aber noch ein Überschufs von neutralem Carbonat vorhanden sein, um in der Lsg. das basische Salz neben dem Dicarbonat unverändert zu erhalten. Beim Kochen der wss. Lsgg. der Alkalisalze des Loretins tritt Zers. unter Jodabscheidung ein. Aus den roten Lsgg. krystallisiert beim Erkalten das neutrale Salz in fast **farblosen**, wasserfreien Krystallen aus. Beim Lösen der gelben Krystalle des basischen Salzes erhält man nach dem Erkalten zum Teil orangerote, glasglänzende Prismen mit Krystallwasser, welche auf $1^1/_2$ At. Metall 1 Mol. Loretin enthalten. Das neutrale Kalksalz, welches wasserfrei ein orangegelbes Pulver darstellt, wird aus warmer verd. Lsg. in rubinroten Krystallen mit einem Molekül W. erhalten, welches es bei 113° unter Farbenumschlag wieder abgiebt. Dieses Salz wird bei der Darst. der roten Loretingaze auf der Faser selbst erzeugt. Es ist absolut ungiftig, geruchlos und kann behufs Sterilisierung bis auf 180° erhitzt werden. (Apoth.-Ztg. **9**. 243—44. Freiburg i/B. Univ.-Lab.) MEYER.

Julius Tafel, *Über die Oxydation hydrierter Chinoline. Tetrahydrochinolin* wird durch Erhitzen mit einer konz. Lsg. von Merkuriacetat glatt zu Chinolin oxydiert. Nach derselben Methode wurde *Bz-3-Methyltetrahydrochinolin* in *Bz-3-Methylchinolin* (50% der Theorie), *Bz-1-Methyltetrahydrochinolin* in *Bz-1-Methylchinolin* (60% der Theorie), *Tetrahydrochinaldin* in *Chinaldin* (41% der Theorie) verwandelt. Die aus SKRAUP's Orthochinolinbenzcarbonsäure durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure dargestellte *Tetrahydrochinolin-Bz-1-carbonsäure*, welche aus Lg. in farblosen, bei 163° (unkorr.) schm. Nadeln krystallisiert, lieferte bei der Oxydation mit Quecksilberacetat in der Hauptsache *Tetrahydrochinolin; Bz-1-Chinolincarbonsäure*, F. 187°, konnte nur in ganz geringer Menge isoliert werden. Die Oxydation der Oxytetrahydrochinoline hat bisher zu einem analogen Ergebnis nicht geführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 824—26. 9/4. [15/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

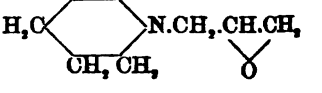
Ed. Lippmann, *Über ein isomeres Jodmethylbrucin.* Durch Addition von Jodmethyl an Brucinjodhydrat und Zers. des entstandenen Salzes mit NH_3 entsteht *Jodmethylbrucin*, dünne Prismen, die bei 260° schm. Das isomere *Brucinjodmethylat* aus Jodmethyl und Brucin schwärzt sich bei 270° und zers. sich bei 280°, ohne zu schm. (Monatshefte f. Chemie. **15**. 116—17. 31/3. [18/1.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. LIPPMANN.) FROMM.

Ladislaus Niemiłowicz, *Über die α-Epichlorhydrinpiperidinverbindungen.* Äquimolekulare Mengen von α-Epichlorhydrin und Piperidin verbinden sich in wss. Lsg. zu *(1)-Chlorhydrinpiperidin* (I.), dessen salzsaures Salz bei 156,5° schmilzt, und dessen Platindoppelverb. hochgelbe Säulen bildet. Durch Ätznatron in wasserfreier äther. Lsg. wird das (1)-Chlorhydrinpiperidin in *α-Epipiperidinhydrin* (II.), K. 198°,

I.



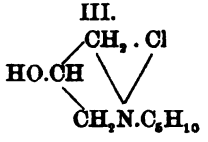
II.



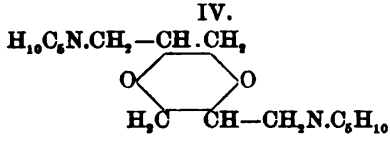
übergeführt, welches sich mit HCl schon in der Kälte zu einem dem oben genannten stereoisomeren *(2)-Chlorhydrinpiperidin*, dessen Platinverb. leichter l. ist, als die

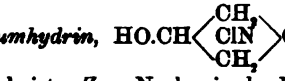
erstgenannte u. in goldgelben Blättchen krystallisiert, verbindet. Beide Platinverbb. schm. bei schnellem Erhitzen bei 189°. — Kocht man (1)-Chlorhydrinpyridin in äth. Lsg. oder läfst eine solche Lsg. stehen, so bilden sich cholestearinartige Krystalle, F. 141°, welche mit wss. Alkalien in der Kälte keine freie Base geben, selbst schwach alkal. sind, Chlor und Hydroxyl enthalten und als *Piperidiniumhydrinchlorid* (III.) auf Grund ihres Verhaltens angesprochen werden. Das Piperidiniumhydrinchlorid wird durch wss. NaOH, beide in 10%ig. Lsg., in eine dem Epipiperidinhydrin isomere Verb. von dimolekularer Konstitution, das *Biolin*, unter Abspaltung von 2 HCl verwandelt. Das *Biolin* (IV.), F. 109°, K. 350°, ist fast unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf.,

III.



IV.



Lg. und giebt ein in W. wl. Platindoppelsalz. Wird das Piperidiniumhydrinchlorid über seinen F. oder in wss. Lsg. auf 100° erhitzt, so verwandelt es sich in ein *Chlorpiperiliumhydrin*,  , dessen Platindoppelsalz wl. und nicht krystallinisch ist. Zum Nachweis der Hydroxylgruppe wurde daraus eine Acetyl- u. eine Benzoylverb. hergestellt. Alle diese Körper zeichnen sich durch eine starke curareartige Wirkung aus. — Durch Einw. von überschüssigem Piperidin auf Epichlorhydrin sowohl, als auch auf symmetrisches und asymmetrisches Dichlorhydrin bildet sich stets das *symmetrische Dipiperidinhydrin*, F. 11—12°, K_{546}. 288°, welches seiner symmetrischen Konstitution zufolge inaktiv ist. — Bei der Einw. des Piperidins auf α-Epichlorhydrin in wasserfreiem Ä. bilden sich nacheinander (1)-Chlorhydrinpiperidin, α-Epipiperidinhydrin, salzsaures Piperidin, symmetrisches Dipiperidinhydrin, Piperidiniumhydrinchlorid u. endlich quaternäre Verbb. (Monatshefte f. Chemie **15**. 118—31. 31/3. [1/2.*] Lemberg. Pharmakognost. Univ.-Inst.) FROMM.

J. Herzig, *Über Brasilin und Hämatoxylin.* Bei der Behandlung von Trimethylbrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine amorphe Masse, welche bei längerem Liegen an der Luft krystallin wird, bei 172—174° schm. und *Monoacetylbrasilin* ist. Durch Einw. von festem KOH u. Jodmethyl auf Trimethylbrasilin bei 130—140° ist von SCHALL, durch eine etwas modifizierte Methode vom Vf. *Tetramethylbrasilin*, F. 137—138°, aus A. dargestellt worden. Entgegen der Meinung von SCHALL stellt Vf. fest, das die ZEISEL'sche Methoxylbestimmungsmethode auch in diesem Falle anwendbar ist. Der Tetramethyläther läfst sich nicht weiter acetylieren. — Bei der Methylierung des Hämatoxylins entsteht zunächst *Tetramethylhämatoxylin*, F. 139—140°, dessen Monoacetylderivat bei 178—180° schm. Ebenso wie beim Trimethylbrasilin läfst sich beim Tetramethylhämatoxylin noch eine weitere Methylgruppe einführen, und es entsteht so *Pentamethylhämatoxylin*, F. 144—147°. — Brasilin u. Hämatoxylin dürften dem Xanthon u. Fluoran ähnlich konstituiert sein. (Monatshefte f. Chemie **15**. 139—46. 31/3. [15/2.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Physiologische Chemie.

Julius Wiesner, *Einfluſs der sogenannten chemischen Lichtintensität auf den Gestaltungsprozeſs der Pflanzenorgane.* Zur Bestimmung der chemischen Lichtintensität benutzte Vf. das von BUNSEN und ROSCOE angegebene Verf., das im wesentlichen darin besteht, daſs man ein in bestimmter Weise präpariertes photo-

graphisches Papier der Lichtwirkung aussetzt und aus der Zeitdauer der Einw. und der Intensität der Färbung unter Zugrundelegung einer Normalfarbe auf die Intensität des Lichtes schliefst. Vf. hat nach diesem Verf. Messungen in belaubten und und unbelaubten Beständen ausgeführt. Demnach scheint schon in unbelaubten Beständen die chemische Intensität stark verringert, u. inmitten belaubter Holzgewächse erreicht sie nur noch einen geringen Bruchteil von der Intensität des gesamten Tageslichtes. Hierdurch wird es verständlich, dafs die wintergrünen Gewächse ihre Knospen in die Peripherie der Krone vorschieben müssen, während die sommergrünen Bäume auch in der Tiefe der Krone Knospen zur Ausbildung bringen können, da der entlaubte oder im Beginne der Belaubung befindliche Baum genügend starkes chemisch wirkendes Licht zu den sich entfaltenden Knospen zutreten läfst. Die lichtbedürftige Kraut- und Strauchvegetation des Waldes mufs aus gleichem Grunde vor der Belaubung der Bäume zur Laubentwickelung gelangen, und nur solches Unterholz oder solche Kräuter, deren Belaubung sich auch in sehr schwachem Lichte vollziehen kann (z. B. Cornus sanguinea), verzögern über die Zeit der Belaubung der Bäume hinaus ihre Blattentfaltung. (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **102**. I. 201; Naturw. Rundsch. **9**. 160—62. 31/3.) SACHSSE.

Edmund O. v. Lippmann, *Geschichtliche Bemerkung zur Lehre von der Herkunft und Rolle der pflanzlichen Aschenbestandteile.* Lange bevor LIEBIG im Jahre 1840 durch seine klassischen Unterss. Licht über Herkunft u. Rolle der pflanzlichen Aschenbestandteile verbreitete, hat schon BERTHOLLET in seinem Essai de statistique chimique (1803) sehr geläuterte Ansichten über diesen Punkt entwickelt. Er führt dort aus, dafs die Aschenbestandteile dem Boden entstammen müssen, nicht aber der sogen. Lebenskraft ihre Entstehung verdanken können. Die Annahme dieser Lebenskraft verwirft er überhaupt und ist überzeugt, dafs viele damals und später noch für spezifisch pflanzlich gehaltene Stoffe, wie Oxalsäure, Essigsäure, Äpfelsäure etc. in der Pflanze vermöge derselben Naturkräfte entstehen, vermittels deren es auch möglich sein würde, sie im Laboratorium zu erzeugen. (Chem.-Ztg. **18**. 444—45. 28/3.) MUHLERT.

O. Hammarsten, *Zur Kenntnis der Lebergalle des Menschen.* Vf. gewinnt in sieben Fällen von Gallenfisteln beim Menschen frische *Lebergalle* neben Blasengalle. Die *Lebergalle* des Menschen enthält nur *Bilirubin;* Biliverdin bildet sich erst aufserhalb des Körpers. In sechs Fällen war noch ein *Urobilinfarbstoff* spektroskopisch nachweisbar. *Glykocholsäure* war in 2—14-mal so grofser Menge als Taurocholsäure vorhanden. Im Gegensatz zur Rindergalle enthält die Galle der Menschen reichlich echtes *Mucin.* Im Alkoholauszuge dreier Gallen fanden sich Ätherschwefelsäuren. Die Lebergalle enthält, mit Ausnahme eines Falles, 2—3,5% feste Stoffe, von Mineralsalzen am reichlichsten NaCl und nur wenig Kalisalze, regelmäfsig präformierte Sulfate und Phosphate und 0,002—0,004% Eisen. Die *Blasengalle* ist 5—8-mal so konzentriert, als die Lebergalle; diese Konz. betrifft alle Bestandteile, mit Ausnahme des NaCl. Die Chloride müssen demnach in der Gallenblase noch reichlicher, als W. resorbiert werden. Es enthält:

	Lebergalle	Blasengalle		Lebergalle	Blasengalle
Wasser	97,9 —96,47%	82,97—83,98%	Glykocholat .	0,63—1,62%	6,79—6,96%
Feste Stoffe .	2,06— 3,53 „	16,02—17,03 „	Seifen	0,02—0,14 „	1,06—1,12 „
Mucin und			Cholesterin .	0,06—0,16 „	0,87—0,99 „
Farbstoff . .	0,28— 0,91 „	4,19— 4,44 „	Lecithin, Fett	0,02—0,15 „	0,29—0,41 „
Taurocholat .	0,05— 0,3 „	1,93— 2,74 „	Lösl. Salze .	0,68—0,89 „	0,29—0,3 „
Gallensaure			Unl. Salze . .	0,02—0,05 „	0,22—0,23 „
Alkalien . .	0,56— 1,82 „	8,72— 9,7 „			

(Centr.-Bl. f. med. Wiss. **32**. 228—30. 31/3. Upsala. Verhandl. der Wissensch. Societät.) FROMM.

J. Mauthner u. W. Suida, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Cholesterin* ist ein ungesättigter A., dem die Formel $C_{27}H_{46}O$ zugeschrieben wird; durch Behandlung mit PCl_5 wird dasselbe in *Cholesterylchlorid* übergeführt, welches durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol in *Cholesten*, F. 89—90° (*Hydrocholesterylen*, F. 90°, von WALITZKY) verwandelt wird. Dieser ungesättigte KW-stoff ist optisch aktiv, sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -56° 29'$ und addiert 2 Br. Bei dieser Addition entstehen 2 Körper *α-Cholestendibromid*, F. 141—142°, u. *β-Cholestendibromid*, F. 106°. Die *β*-Verb. geht bei längerem Stehen oder beim Aufkochen mit A. in die *α*-Verb. über. Beide Dibromide sind gegen alkoh. KOH ziemlich beständig, das *α*-Dibromid etwas mehr als die *β*-Verb. Bei der Addition von Cl zu Cholesten entsteht neben einer öligen Verb. ein *Cholestendichlorid*, F. 119—120°, welches noch beständiger als die Dibromide ist. Durch Reduktion dieses Dibromids, bezw. des Dichlorids wurde ein Cholestan nicht erreicht, vielmehr entstand stets mehr oder weniger reines Cholesten. Cholesterylchlorid addiert Cl unter Bildung von *Cholesteryldichlorid (Trichlorcholestan)*, F. 106°, welches gegen alkoh. KOH beständig ist. Bei Ggw. von Jod wirkt Chlor unter Bildung einer Verb. $C_{27}H_{37}Cl_{11}$. *Cholesterindichlorid* aus Cholesterin u. Chlor erweicht bei 125° und schm. bei 136° und krystallisiert mit H_2O. Bei Ggw. von Jod entsteht aus Cholesterin und Chlor *Dichlorcholesterindichlorid*, welches an alkoh. KOH 2HCl abgiebt unter Bildung eines Harzes, wahrscheinlich *Trichloroxycholesten*. Sowohl durch Chlorieren von Cholesterylacetat, als auch durch Acetylieren von Cholesterindichlorid entsteht *Cholesterylacetatdichlorid*, F. 93—94°. — Durch Einw. von roter rauchender HNO_3 auf Cholesterylchlorid erhielten PREIS und RAYMANN eine Verb. vom F. 148—149°, welche sie als Mononitrocholesterylchlorid bezeichnen. Vff. erhalten dieselbe Verb. auf demselben Wege sowohl, als auch nach etwas abgeändertem Verf., halten dieselbe aber nicht für eine Nitroverb., sondern für ein verändertes Additionsprodukt, da die Verb. nicht mehr Brom addiert. Salpetrigsäureanhydridgas, welches über Chlorcalcium getrocknet wurde und daher Cl enthielt, verwandelt Cholesterylchlorid in eine Verb. $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_3$, F. 110°, welche durch Kaliumacetat in eine neue Verb. $C_{54}H_{89}Cl_3N_3O_4$, F. 147°, übergeht. Cholesten in HNO_3 aufgeschwemmt, wird durch Natriumnitrit in eine Verb., F. 105°, gleichfalls ein verändertes Nitrosit oder Nitrosat, übergeführt. Das Dinitrocholesterin von PREIS und RAYMANN erhielten Vff. nicht, anstatt dessen die Salze einer Säure $C_{18}H_{27}NO_4$. — Aus ihren Resultaten schließen Vff., daß dem hypothetischen *Cholestan* die Formel $C_{27}H_{48}$ zukommt, daß die Cholestenkörper ringförmige Bindungen enthalten müssen, daß der der Gruppe zu Grunde liegende KW-stoff mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. An die Kohlenstoffatome, an welchen die Addition stattfindet, scheint kein Wasserstoff, sondern je 2 Kohlenstoffatome gebunden zu sein, da die Additionsprodukte gegen alkoh. KOH beständig sind. Zur Erklärung der Isomerie der Cholestendibromide glauben Vff., stereochemische Vorstellungen heranziehen zu müssen. (Monatshefte f. Chemie **15**. 85—115. 31/3. [11/1.*].) FROMM.

D. Noël Paton, *Zuckerbildung in der Leber.* Nach CLAUDE BERNARD wird zunächst als vitaler Akt im Inneren der Zellen Glykogen gebildet, das dann durch einen rein chemischen Akt mittels eines Enzyms in Zucker umgebildet wird. Vf. fand, daß die Umbildung des Glykogens in einer ausgeschnittenen, grob zerhackten Leber deutlich in zwei Phasen verläuft. In der ersten halben Stunde ist die Umwandlung des Glykogens sehr rasch, nimmt dann in dem Reste der ersten Stunde stetig ab u. geht später sehr langsam vor sich. Nach Ansicht des Vfs. ist das erste Stadium der Glykogenumwandlung vom zweiten verschieden. Jenes ist ein einfaches Resultat der Stoffwechselprozesse im Protoplasma, die beim Eintritte des Todes beschleunigt werden,

das zweite langsamere Stadium der Zuckerbildung wird jedoch von einem Enzym veranlaſst, das sich wahrscheinlich beim Zerfall der Leberzellen bildet. (Proceedings of the Royal Soc. **54**. 313; Naturw. Rundsch. **9**. 180. 7/4.) SACHSSE.

A. Berlioz und **E. Lépinois**, *Untersuchungen über die verschiedenen Verbindungen des Chlors im Harn.* Das Chlor im Harn befindet sich zum Teil in mineralischer Form, zum Teil in organischer Bindung. Man ermittelt die letztere, indem man je 5 ccm Harn in 2 Platinschalen eindampft, trocknet u. die eine Probe mit Soda oder Salpeter, die zweite ohne diesen Zusatz glüht. Die mit verd. HNO_3 aufgenommene Asche wird filtriert, mit $CaCO_3$ neutralisiert und mit Höllensteinlsg. titriert. Das eine Mal erfährt man den gesamten Chlorgehalt, das andere Mal die flüchtigen Chlorverbb., welche letztere von den Vff. als „organisches Chlor" bezeichnet werden.

Alle Harne enthalten organisches Chlor in wechselnden Mengen von 10—40% des gesamten Chlorgehaltes. Für gewisse Harne, deren D. unter der normalen D. liegt, und deren Gesamtchlor geringer ist, erscheint der Gehalt an organischem Chlor erhöht. Vff. haben die Schwankungen des Verhältnisses vom Gesamtchlor zum org. Chlor während der einzelnen Tagesphasen festgestellt, wobei sich eine gewisse Abhängigkeit von der Ernährung zeigte. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 288—96. 15/3.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Joseph R. Wilson, *Einwirkung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Wasser- und Leuchtgas auf tierisches Leben.* Der Vf. glaubt, durch Anwendung von SHAW'S Gasprüfer eine vollkommenere Mischung der den Tieren zugeführten Gase erreicht zu haben, als die früheren Experimentatoren. Die Atmungsgase konnten bei des Vfs. Versuchsanordnung die Tiere nicht beeinflussen, weil die Luftzufuhr eine sehr schnelle war. Ein Gemisch von 25% CO_2 mit 75% Luft beeinflusste ein Kaninchen nach einstündiger Einatmung nicht; ein Gemisch von 50% CO_2 mit 50% Luft rief nach 17 Minuten, eines von 75% CO_2 mit 25% Luft nach 10 Min., reine CO_2 augenblicklich den Tod hervor. Durch ein Gemisch von 25% CO_2 mit 75% Luft wurden Mäuse in Unruhe versetzt; sie erholten sich aber sofort nach Zutritt reiner Luft. Gleiche Teile CO_2 und Luft riefen nach 55 Sekunden den Tod einer Maus hervor. CO beeinflusste Kaninchen schon bei 2% Beimengung zur Luft; die Tiere erholten sich aber, auch nachdem sie 45 Minuten in dieser Atmosphäre zugebracht hatten, an der frischen Luft. Mäuse sind gegen CO empfindlicher. Kaninchen wurden durch 0,1% H_2S in 37 Minuten getötet, durch 0,025% H_2S nach 2 Stunden nicht beeinflusst. Gemische von Wassergas und Kohlengas mit 30% CO riefen schon bei Zusatz von 5% zu 95% Luft nach 30 Min. den Tod von Kaninchen hervor. (Am. Journ. of Pharm. **65**. Nr. 12; Chem. News **69**. 159—62. 6/4.) BODL.

Davids, *Der kombinierte Wasserdestillier- und Sterilisierungsapparat von Josef Nagel.* Auch dieser Apparat beruht, wie alle neueren Wasserkochapparate (S. 390) auf dem Prinzip der Gegenstromkühlung. Der NAGEL'sche Apparat ist für Kohlenfeuerung, zugleich aber auch für Gasfeuerung einrichtbar. Er liefert sterilisiertes W., kann aber auch zur Bereitung von destilliertem W. benutzt werden. Nach den Versa. des Vfs. lieferte er keimfreies W., selbst als eine Mischung von Leitungswasser mit Kanaljauche angewendet worden war. Seine durchschnittliche Leistung besteht in der Lieferung von 6—15 l destillierten und 42,1 l sterilisierten W. in der Stunde. 1000 l sterilisiertes W. erfordern zu ihrer Darst. 2 kg Steinkohle u. 147 l destilliertes W. 48 kg davon. Die Vorzüge des App. bestehen in einer ziemlich billigen, gleichzeitigen Lieferung von gutem destillierten u. sicher sterilisiertem W. in beträchtlicher

Menge; die Behandlung des Apparates ist dabei eine leichte. Dieser Vorzüge wegen wird er sich auch wohl schnell Eingang in viele Laboratorien und Industriezweige verschaffen, für den Hausbedarf während Epidemiezeiten wird er jedoch kaum empfohlen werden können, da sterilisiertes W. von diesem Apparate heifs geliefert wird. Aufserdem sind die Anschaffungskosten für andere Wasserabkochapparate, welche ungefähr die gleiche Menge sterilisierten W. schon gekühlt liefern, und deren Betrieb ungefähr dieselben Kosten verursacht, beträchtlich billiger. (Hyg. Rundsch. **4**. 241—44. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Th. Köhn, *Über die Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Selbstreinigung des Flufswassers.* Bei Unterss. des Spreewassers in u. bei Charlottenburg, welches in fünf verschiedenen Profilen u. an je fünf in allen Profilen gleich gelegenen Stellen des Flufsbettes thunlichst in gleicher Tiefe (1 m) entnommen wurde, ergab sich, dafs die Qualität des W. an verschiedenen Stellen eines Querprofiles untereinander erheblichere Unterschiede aufweist, als im Vergleich zwischen zwei Profilen — bei einer Entfernung der letzteren von einander von 1200—2100 m. — Auch machte sich die nach Beseitigung verunreinigender Zuflüsse zu erwartende Besserung in der Beschaffenheit des Spreewassers nicht in dem Mafse bemerklich, als sie hätte erwartet werden sollen. Jedenfalls bedarf es einer längeren Reihe von Unterss. und einer gewissen gleichmäfsigen Norm, wenn Resultate erzielt werden sollen, welche für allgemeine Schlufsfolgerungen Beweiskraft bilden und zur Vergleichung verwertbar sein sollen. Als Normen für die bakteriologische und chemische Unters. von Flufswasser bezüglich der Flufsverunreinigungen sieht Vf. folgende an: 1. Bei der Wasserentnahme soll aufser dem Datum auch Witterung des Tages und der vorhergehenden Tage, Temperatur des W. und der Luft, Geschwindigkeit, Wassermenge und eventuell auch noch Flufsbreite und mittlere Tiefe der Beobachtungsstelle festgestellt werden. — 2. Die Unters. soll sich auf bestimmte Dinge erstrecken (Trockenrückstand, organische Substanz, Cl, HNO_3, NH_3 und Keime), und die Resultate sollen in einheitlicher Weise dargestellt werden; die Verff. der Unters. sollen die gleichen sein. — 3. Es soll, um die Qualität des W. an einer Stelle des Wasserlaufes zu untersuchen, nicht nur eine Probe, sondern je nach der Profilbreite mehrere entnommen werden; die Schichtenhöhe, in welcher die Entnahme stattfindet, mufs bei allen Proben gleichmäfsig sein. — 4. Die Beschreibung aller besonderen Umstände, welche auf die Beschaffenheit des W. von Einflufs sein könnten, ist in ausführlicher Weise erwünscht. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **25**. Heft 4; Hyg. Rundsch. **4**. 25—26.) PROSKAUER.

E. Seitz, *Untersuchungen betreffend Zahl, Lebensfähigkeit und Virulenz der in Kleidungsstücken vorkommenden Bakterien.* In einem getragenen baumwollenen Strumpfe fanden sich 956 Kolonien von Bakterien, in einem getragenen wollenen Strumpfe 712, wollenen Handschuh 33, in ungetragenem Wollstoff 20, ungetragenem Hosenwollstoff 11, ungetragenem Leinen 9, 8 Tage getragenem Leinen 23, getragenem Sammetzeug 26, ungetragenem Seidenstoff 22, getragenem Seidenstoff 32 Bakterienkeime; die Zahlen gelten für ein kreisrundes Stück von 3 mm Durchmesser. Pathogene Mikroorganismen wurden in den Kleidungsstoffen selten angetroffen, u. zwar nur pyogene Staphylokokken.

Der Typhusbacillus liefs sich in Kleidungsstücken noch nach 21—26 Tagen nachweisen, die Erisypelasmikrokokken nicht mehr nach 18 Stunden, der Staphylococcus pyog. albus noch nach 19 Tagen, der Bacillus der Cholera auf Leinen nach 1 Tag, nicht mehr nach 3 Tagen, der Milzbrandbacillus auf Leinenzeug noch nach einem Jahre. (Letzterer bildet bekanntlich Sporen, die sich lange virulent zu erhalten vermögen.) — Vf. suchte ferner Tuberkelbacillen bei zwei stark transspirierenden Phthisikern im Leinenzeug aufzufinden, welches er ihnen auf die Brust legte, u. von welchem er dann eine Verreibung im W. herstellte u. Meerschweinchen intraperitoneal

injizierte. Keins der beiden Tiere wurde tuberkulös, so daſs ein Übergang von Tuberkelbacillen durch den Schweiſs in das Leinenzeug nicht erwiesen werden konnte. (Diss. München. Hyg. Rundsch. **4**. 72.) PROSKAUER.

Weigmann, *Wassergehalt der Butter.* Butter der eigenen Versuchsmolkerei (30 Proben) ist mit dem gleichen Resultate wie von DU ROI (S. 645) untersucht worden. Bei anderen Buttersorten ist mehrmals ein Wassergehalt von 16—17% gefunden worden. Eine Probe Molkenbutter sofort nach dem Buttern enthielt 31,4% W. Die Verss. werden fortgesetzt. (Milch-Ztg. **23**. 131. [20/2.] D. Milchw.-Ver.) PROSK.

A. Halenke, *Zur Stallprobeentnahme.* Der Vortrag will nur zu einer eingehenden Erörterung dieser für die Milchkontrolle so hervorragend wichtigen Frage anregen und empfiehlt als Ausgangspunkt der Diskussion, die nach Ansicht Vfs. treffliche bayr. Ministerialentschlieſsung vom 20. Juli 1887, betr. die Anweisung zur polizeilichen Überwachung des Verkehrs mit Milch. Mit Recht weist Vf. darauf hin, daſs die Stallprobe bei der Milchversorgung durch Groſszwischenhändler oder Molkereigenossenschaften gar keinen Wert besitzt, sondern nur da, wo der Kleingrundbesitzer die Milch selbst in den Handel einführt. (Forschungsberichte über Lebensmittel **1**. 104—5. Speyer.) HEFELMANN.

D. Sigismund, *Untersuchungen über die Ranzidität der Butter unter Berücksichtigung der Marktverhältnisse zu Halle a. S.* 36 Butterproben, welche in Halle auf dem Markt und in Butterhandlungen erstanden waren, besaſsen im Durchschnitt eine Ranzidität von 8,66° (von 0,55—46,6° schwankend; 1° gleich 1 ccm Normalalkali für 100 g Fett). Diese Zahlen sind im Vergleich zu den Befunden in anderen Städten als sehr hoch zu bezeichnen. Eine Butter mit mehr als 8° Ranzidität ist als ungenieſsbar anzusehen. Von den Hallenser Proben enthielten mehr als 10 über 8°; über 25% der Proben waren also wegen gesundheitswidriger Beschaffenheit zu beanstanden.

Kunstbutter erwies sich durchgehends besser; ihre Ranzidität betrug im Mittel 4,04°, u. nicht eine einzige erreichte 8°. Das Ranzigwerden ist bedingt durch direkten Einfluſs von Luft u. Licht u. durch indirekte Einw. von Bakterien, welche Milchsäure bilden sollen; diese letztere mache die Fettsäuren aus den Fettsäureglyceriden frei. Für den groſsen Einfluſs der Bakterien auf die Fettzersetzung sprechen folgende Gründe: In sterilisierter Milch wird das Fett der Rahmschicht nach jahrelanger Aufbewahrung nur wenig ranzig. In reinen Fetten sterben Aussaaten der verschiedensten Bakterien rasch ab, in der Butter jedoch mit ihrem Gehalt an Eiweiſs, Zucker, W. u. Salzen finden sie günstige Entwickelungsbedingungen; dementsprechend wird sowohl bei Kuhbutter, wie bei Kunstbutter die Gesamtmasse viel schneller ranzig, als das von ihr abgetrennte reine Fett, eine Thatsache von der seit langem vielfach praktisch Gebrauch gemacht wird. Wenn man sterilisierte und nicht sterilisierte Butterproben unter gleichen Bedingungen aufbewahrt, so zeigen die nicht sterilisierten Proben nach einiger Zeit eine beträchtlich höhere Zunahme der Ranzidität, als die sterilisierten. Margarine unterliegt viel langsamer der Zers. als Naturbutter; erstere enthält infolge ihrer Herstellung bedeutend weniger Mikroorganismen als letztere. (Diss. Halle; Hyg. Rundsch. **4**. 32—33.) PROSKAUER.

Bordoni-Uffreduzzi, *Ein Fall von fuchsinähnlicher Bakterienfärbung des Fleisches.* Es handelte sich um eine Rotfärbung des Fleiches von einem Huhne durch den Bac. prodigiosus. Bei dieser Gelegenheit wurde der Farbstoff chemisch untersucht, um Unterscheidungsmerkmale vom Fuchsin zu finden. Der Bakterienfarbstoff l. sich sehr gut im W. und in A. mit fuchsinähnlicher, aber einem Stich ins Gelbliche besitzender Nüance; er färbt beim Kochen Wolle, unterscheidet sich aber durch die GIRARD'sche Probe. Diese besteht darin, daſs Fuchsinlsg. mit NH_3 entfärbt wird und beim Schütteln mittels Ä. oder Amylalkohol die freie Base an diese abgiebt,

infolge dessen sich beide Lösungen durch Essigsäurezusatz röten. Die wss. Lösung des Prodigiosusfarbstoffes wird mit NH_3 behandelt blafs und gelblich, entfärbt sich aber nicht vollständig. Gegen Essigsäure zeigt der mit Ä. oder Amylalkohol extrahierte Farbstoff gleiches Verhalten wie Fuchsin. Läfst man einen Wollfaden in der vorher mit NH_3 behandelten Farbstofflsg. kochen u. löst darauf den Faden in einer konz. Ätzkalilsg. auf, so bleibt beim Prodigiosusfarbstoff die Wolle auch in dem Alkali rot — beim Fuchsin ist sie farblos —, die extrahierte ätherisch-alkoh. Lsg. ist ungefärbt und zeigt auf Essigsäurezusatz nur eine ganz leichte Rötung; beim Fuchsin wird die letztere intensiv rot. — Die wss. Fuchsinlsg. mit HCl behandelt, verliert ihre rote Farbe und nimmt dafür eine schmutzig-grüne an; die Lsg. des Prodigiosusfarbstoffes dagegen verliert durch HCl ihren gelben Reflex u. nimmt eine glänzende fuchsinrote Färbung an. Es scheint, als ob der Farbstoff der Prodigiosuskulturen ein Gemenge zweier Farbstoffe vorstellt. (Hyg. Rundsch. **4**. 12—14. Turin. Städt. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

T. F. Hanausek, *Zur Wertbestimmung von Kakaobohnen.* Es scheint, dafs für die Wertbestimmung von Kakaobohnen die Bestimmung ihres Gewichtes von Wert ist. Wenigstens zeigt sich ein auffallender Zusammenhang zwischen dem Gewicht verschiedener Handelssorten u. ihrem Preise, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

		Gewicht von 20 Kakaosamen in Grammen			Preis von 100 kg in Mark
		Nach ZIPPERER	Nach Vf. 1883	Nach Vf. 1894	
1.	Puerto Cabello	25,0	35,3	—	—
2.	Caracas	35,5	—	31,72	150—275
3.	Caracas, 2. Qual.	—	—	25,16	
4.	Caracas, 2. Qual.	—	—	22,55	
5.	Ariba	34,5	34,4	35,5	—
6.	Guajaquil, ordinär	—	23,20	—	130—158
7.	Machala	23,5	—	29,61	—
8.	Surinam	33,0	—	22,52	130—138
9.	Domingo	—	26,0	—	114—120
10.	Trinidad	—	—	27,20	140—158
11.	Samana	—	—	20,4	118—122
12.	Bahia, Marke a	—	—	23,6	126—132
13.	Bahia, Marke b	—	—	25,4	

(Chem.-Ztg. **18**. 441—42. 28/3.) MUHLERT.

A. Stutzer, *Mifsbräuche bei der Herstellung von gebranntem Kaffee.* Die schon mehrfach gerügte mifsbräuchliche Anwendung von Zusätzen beim Brennen des Kaffees hat neuerdings in hohem Mafse zugenommen. Diese Mittel, welche angeblich das Aroma erhalten und die Ergiebigkeit des Kaffees erhöhen sollen, sind nur dazu geeignet, die Ware zu verschlechtern, und ihr eigentlicher Zweck besteht darin, das Gewicht des Kaffees durch billige Stoffe von zweifelhaftem Werte zu erhöhen oder die Eigenschaften geringwertiger Sorten zu verdecken. Vf. macht auf neuere „Erfindungen" zum künstlichen Beschweren des gebrannten Kaffees aufmerksam, welche zum Teil patentiert worden sind. Hierher gehört die Behandlung der Bohnen mit einer Lsg. von Pottasche oder Soda vor dem Brennen, die Imprägnierung des Kaffees während des Röstens mit einem Extrakt von Kaffee- oder Kakaoschalen etc. Die Gefahr liegt nahe, dafs ein derartiges mit Surrogat beschwertes Produkt, selbst ohne den Willen des Produzenten, als reiner Bohnenkaffee in den Handel kommt. In dieser Beziehung sind auch Geheimmittel, wie der von einer Firma in Bonn ange-

botene „Coffeïnit", welcher Ausschufsware und geringwertigen Sorten eine bessere Beschaffenheit geben soll, äufserst bedenklich. Vf. macht den gewifs beachtenswerten Vorschlag, um die Kaffeebrennereien, welche sich absolut keiner Zusätze bedienen, zu schützen und konkurrenzfähig zu erhalten, den von dem Verbande der deutschen Schokoladefabrikanten ausgearbeiteten Gesetzentwurf, nach welchem alle künstlichen Zusätze als strafbare Verfälschung angesehen werden sollen, auch auf den Handel mit Kaffee auszudehnen. (Z. angew. Ch. 1894. 202—3. 1/4.) MEYER.

Heinrich Trillich, *Über Malzkaffee und Kaffeesurrogate.* Vf. hat die Kaffeeersatzmittel aus Getreide und Malz zum Gegenstande einer eingehenden Studie gemacht, welche sich auf ein aufserordentlich grofses Untersuchungsmaterial, bestehend aus fast allen im Handel vorkommenden Sorten von Getreide u. Malzkaffee bezieht. Die Analysen erstrecken sich im allgemeinen auf den Wasser- u. den Extraktgehalt der Trockensubstanz, welcher den Mafsstab für den ökonomischen Wert des Surrogates giebt. Von ausschlaggebender Bedeutung für den Genufsmittelwert ist allerdings nur die Kostprobe, da Geschmack, Aroma und Farbe in erster Linie das Schicksal eines Kaffeeersatz- und -zusatzmittels entscheiden. Im Gegensatz hierzu wird von mehreren Chemikern der chemischen Ermittelung des „Nährwertes", der Höhe der Extraktziffer oder gar der Analyse der ganzen Substanz eine viel zu hohe Bedeutung beigemessen. Die im Handel hergestellten Getreide- und Malzkaffees lassen sich in drei Gruppen teilen: 1. Geröstetes, ungemälztes Getreide (Korn, Gerste, Weizen), entweder direkt lufttrocken oder nach vorangegangener An- und Durchfeuchtung geröstet. Die Haltbarkeit ist eine sehr geringe. In dieser Gruppe enthalten die gerösteten Gerstengraupen die meisten löslichen Stoffe, doch ist ihr Geschmack kein hervorragend guter. Das Durchfeuchten vor dem Rösten bewirkt eine Herabminderung der Extraktziffer und eine längere Röstdauer. Das Röstgut schmeckt jedoch, da es bei niedrigeren Temperaturen fertig wird, weniger rauchig, als bei trockener Röstung. Für die Gerstenkaffees ergiebt sich eine durchschnittliche Extraktziffer von 64%. Die Verwendung von Weizen- statt Gerstenmalz bringt keine Vorteile. 2. Gemälztes, trocken geröstetes Getreide. Die Verwendung von Malz bietet gegenüber ungemälztem Getreide in bezug auf die Löslichkeit keinen Vorteil. Der Geschmack der hier in Frage kommenden Sorten ist eher schlechter, als der der Gerstenkaffees. Ihr Extraktgehalt berechnet sich im Mittel zu 63% der Trockensubstanz. 3. Geröstetes, vor der Röstung durchfeuchtetes Malz. Die Haltbarkeit ist ziemlich bedeutend. Extraktgehalt im Mittel 42% der Trockensubstanz. Diese Erniedrigung der Extraktziffer rührt von einer Dextrinisierung her, die das ganze Malzkorn in eine glasharte Masse verwandelt, während die feuchte Maltose sich geschwärzt hat, bei einer Temperatur, welche tief unter jener der Gersten- und Farbmalzröstung liegt. Hierher gehören u. a. die KATHREINER'schen Fabrikate. Der Geschmack ist rein u. angenehm. Der geringere Extraktgehalt spricht nicht gegen diese Produkte. Bei den neuesten Fabrikaten, bei welchen durch ein besonderes Mälzungsverfahren die Glasmalzbildung vermieden wird, ist übrigens die Löslichkeit auf 58—60% gestiegen. Malzkaffees dieser Gruppe enthalten die meiste Maltose. Ihre Herstellung durch feuchte Röstung legt die Gefahr einer Säuerung des durchfeuchteten Malzes nahe; thatsächlich konnte schon früher konstatiert werden, dafs der Absud einiger Fabrikate Milch koaguliert. Als obere zulässige Aciditätsgrenze ist in Übereinstimmung mit den früheren Verss. ein Verbrauch von 25 ccm Normalalkali auf 100 g Malzkaffee anzusehen. Es entspricht dieser Verbrauch der in normalen Fabrikaten enthaltenen Phosphorsäure. (Z. angew. Ch. 1894. 203—9. 1/4.) MEYER.

O. Bach, *Über Volum und Gewicht der Mehle.* Als ein Hilfsmittel bei der Erkennung der Verfälschungen von Mehlen giebt Vf. die verschiedenen Volume der-

selben Gewichtseinheit an, und zwar hätte nach ihm: 1 Ztr. Roggenmehl ein Volum von 80,75—81,25 l, 1 Ztr. Weizenmehl 71,5—73,5 l, die gemischten Mehle per Zentner 71—77 l, 1 Ztr. Roggenkleie 119 l, 1 Ztr. Gerstenschrot 102 l, 1 Ztr. Haferspelzen 114 l. Das Volum eines Zentners Weizenmehls verhält sich zu dem Volum des gleichen Gewichts Roggenmehl wie 2 : 2,23. (Chem.-Ztg. **18**. 484. 4/4.) MUHLERT.

Fälschungen *in Holland. Gröbliche Fälschung von Düngemitteln.* Als Düngemittel vom Aussehen des Thomasphosphatmehles wurde Kehrmehl von rostigem Getreide verkauft, das grofse Mengen von Brandsporen enthielt, die das Getreide vergiften müssen. (Rev. intern. falsific. **7**. 113—14.) HEFELMANN.

L. Janke, *Fälschungen in Deutschland.* (Schluſs v. S. 645.) *Fruchtsäfte.* Himbeersaft war mit Teerfarbstoff gefärbt und mit unreinem Stärkezucker gesüſst. — *Gewürze.* Pfeffer enthielt zu viel Schalen und Sand. Macis bestand lediglich aus den Samenhüllen von Myristica malabrica Lomante: 6,47% W., 1,45% Asche, 60,17% alkoh. Extrakt. Unverfälschtes Zimmtpulver ergab: 10,13—13,47% W., 20,77—25,87% alkoh. Extrakt und 2,47—4,87% Asche. — *Schokolade.* Häufig mit Mehl verfälscht; solche aus Automaten war verdorben. — *Brot* ungenügend gebacken, mit Maismehl versetzt, verschimmelt und mit $CaCO_3$ beschwert. — *Mehl.* Solches mit 6% Asche war mit $CaCO_3$ verfälscht. — *Spargelkonserven* zeigten 10 mg SO_2 pro Liter. — Amerikanische *Äpfelschnitten* und ganze Äpfel waren zinkhaltig, die ganzen Äpfel enthielten jedoch nur Spuren Zn. — *Irdene Töpfe* gaben beim ½-stündigen Sieden mit 4%iger Essigsäure Pb ab. — *Citronenöl* enthielt Terpentinöl. — *„Kowaer" Tabak* mit 49,63% Asche wurde beanstandet. — *Farbkästen* für Kinder enthielten Pb-haltige Farben. — *Bierdeckel und Faſshähne* zeigten 11,52—37,48% Pb. — *Spezialitäten* erwiesen sich häufig als völlig wertlose Produkte. (Rev. intern. falsific. **7**. 109—10. Bremen. Staatslaboratorium.) HEFELMANN.

L. Murga, *Fälschungen in Spanien.* II. (Forts. v. S. 648.) *Rohrzucker* war mit Teerfarbstoffen gelb gefärbt und durch K_2SO_4 und KCl verunreinigt (Aschegehalt 3,85—5,41%). — *Wein.* Beanstandet wurden zu stark gegipste, essigstichige, verdorbene Trockenbeerweine, mit Salicylsäure und mit fremden Farbstoffen versetzte Weine. — *Petroleum.* Der Entflammungspunkt lag in einigen Fällen unter der zulässigen Grenze. (Rev. intern. falsific. **7**. 111—12. Sevilla.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich. Pfefferfälschung.* Ein Groſshändler, der Pfeffer mit 40% fremden Stoffen (Olivenkernen und Abfällen) verkauft hatte, wurde zu 3 Monaten Gefängnis und 500 fr. Geldstrafe verurteilt. Auf Kosten des Beklagten wurde das Erkenntnis an 30 öffentlichen Stellen ausgehängt. (Rev. intern. falsific. **7**. 112.) HEFELMANN.

Calderon, *Neue Weinfälschung.* Stark gegipste Weine enthielten Dextrin, das durch Rösten von Brotrinde hergestellt worden war. Der A.-Ä.-Nd. solcher Weine ergiebt eine Mischung von K_2SO_4 u. Achrodextrin, die man mit Weinstein verwechselt hat; es ist daher nötig, den Nd. mit Alkali zu titrieren. (Rev. intern. falsific. **7**. 113.) HEFELMANN.

Joulaud, *Über Butterfälschung.* In Frankreich steht ein Kunstbuttergesetz zur Beratung, dessen Ausarbeitung an eine Kommission verwiesen worden ist. In letzterer vermiſst Vf. vor allen Dingen Vertreter des Groſsbutterhandels. Neue Gesichtspunkte werden nicht vorgebracht. (Rev. intern. falsific. **7**. 120—22.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VIII.* (Vgl. **90**. 568; II. 492 und 832; **91**. II. 558; **92**. II. 257 und 258; **93**. I. 121.) 20. *Über Eisensalmiakwürfel.* Der vom Vf. aufgestellten Ansicht (**93**. I. 122), dafs es sich der Mischung von Salmiak und Eisenchlorid um eine mit Isomorphie nicht vergleibare Anomalie handle, hatte J. L. C. Schröder van der Kolk (**93**. I. 771) widsprochen, indem dieser vielmehr eine echte isomorphe Mischung zwischen dem teralen Salmiak und einem ebenfalls tesseralen Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6.8H_2O$, annah Da aber van der Kolk selbst dieses Hydrat als „fast farblos" bezeichnet, so nicht einzusehen, wie eine Beimischung zu dem an sich ebenfalls farblosen Salz eine so intensive Färbung veranlassen soll; man mufs vielmehr an eine sehr tief färbte Verb. denken, da nach Roozeboom (**92**. II. 698) in dunklen Eisensalmiakrystallen nur 7,3% Fe_2Cl_6 enthalten sind. Retgers hält deshalb an seiner Ansfest, dafs es sich um eine „abnormale Mischung" zwischen NH_4Cl und $Fe_2Cl_6.7H$ handelt. — Im übrigen ist Retgers in der Lage, die Resultate van der Kolhinsichtlich der tesseralen Natur des von diesem gewonnenen Körpers zu bestätig und zu erweitern. So gelang es ihm, nicht nur isotrope Rosetten und Dendrisondern auch deutliche Krystalle ($\infty 0\infty$, $\infty 0\infty$, 0, am seltensten 0) zu gewinnindem er eine konz. Lsg. des Eisenchlorids durch Zerfliefsenlassen des gewöhnlichHydrates mit 12 Teilen W. darstellte. Beim Auskrystallisieren über Schwefelsäbildet sich dann zuerst das ganz farblose oder nur leicht gefärbte isotrope Hydadann gröfsere blafsgelbe bis rotbraune monokline, stark dichroitische Krystalle; dHydrat mit 7 Teilen W., während die Mutterlauge nach längerer Zeit zu einer gelbwenig dichroitischen, aber stark polarisierenden Masse, wohl sicher dem Hydrat m12 Tln. W. erstarrt. Das tesserale Hydrat hält Retgers für ein noch wasserreicheChlorid und für die einfachste Erklärung der Eisensalmiakwürfel die Annahme, dass ein braunes Hydrat, also ein doppeltbrechendes dem farblosen Salmiak direkt eingelagert ist. — In einem historischen Anhange wird der vorzüglichen Beschreibung Erwähnung gethan, die Scheele schon 1768 von den „Salmiakrubinen", wie er dEisensalmiakwürfel nennt, giebt, sowie des Umstandes, dafs die Substanz nicht vBasilius Valentinus (15. Jahrhundert) entdeckt worden ist, sondern schon dearabischen Alchymisten bekannt war.

21. *Tellur mischt sich nicht, wie Selen, isomorph mit Schwefel.* Auf Grund eigener früherer Arbeiten, sowie solcher von Bettendorf, vom Rath und namentlich von Muthmann werden zunächst die komplizierten morphologischen Verhältnisse für Schwefel und Selen festgestellt. Hiernach sind vom Schwefel eine rhombische und drei monokline Modifikationen bekannt, vom Selen zwei monokline und vielleicht eine hexagonale (das sog. metallische Selen). Mischkrystalle (vorwiegend Schwefel bis zu 10% Selen und vorwiegend Selen mit bis zu 33% Schwefel haltend) werden aus Schwefelkohlenstofflsg. zwischen der rhombischen Modifikation des Schwefels und einer der monoklinen des Selens erhalten. Bei Anwendung von Jodmethylen läfst sich die Bildung direkt u. Mkr. beobachten. Ferner sind, wie es scheint bei sehr grofser Konzentration Mischlingskrystalle mit 52% Schwefel und 48% Selen erhalten worden, die Formen einer monoklinen Schwefelmodifikation tragen, eine „zufällige Komplikation, die glücklicher Weise bei isodimorphen Mischungen selten ist". Die Behauptung, Tellur sei ebenfalls mit Schwefel isomorph, wurde bislang wesentlich auf den Umstand gestützt, dafs K_2SeBr_6, $(NH_4)_2SeBr_6$ und K_2TeCl_6 sämtlich tesseral krystallisieren. Eine direkte Erzeugung von Mischlingskrystallen konnte schon deshalb nicht herbeigeführt werden, weil für die beiden Elemente ein gemeinschaftliches

Lösungsmittel fehlte. RETGERS fand nun ein solches im Jodmethylen, in welchem Tellur zwar nur zu 0,1% l. ist, aber der Lsg. selbst in diesen kleinen Mengen eine dunkle Färbung giebt. Bei gemeinschaftlicher Lsg. von Schwefel und Tellur konnten aber keine dunkelgefärbten Mischlingskrystalle erhalten werden; es bildeten sich vielmehr Schwefel- und Tellurkrystalle neben einander. Eine weitere Bestätigung seiner Ansicht des Nichtvorhandenseins isomorpher Bezüge findet ferner RETGERS darin, daſs das Kaliumtellurat nicht mit dem Sulfat, sondern mit dem Osmiat isomorph ist, ferner, daſs zwischen Schwefel und Tellur mehrere chemische Verbb. existieren, ein Fall, der zwischen isomorphen Körpern selten ist. Endlich wiederholt er (vgl. **92.** II. 258) seine Ansicht, daſs das Tellur vielmehr der Platingruppe zuzuzählen sei.

Nachtrag zu Abschnitt 18 (vgl. **93.** I. 122). Zunächst wird auf TRAUBE's Unterss. (vgl. **93.** II. 995) hingewiesen, der bewiesen hat, daſs vom Na_2CrO_4 ein wasserfreies Salz, ein solches mit 4 Teilen und ein solches mit 10 Teilen W. existiert, daſs dagegen die Behauptung von WYROUBOFF's (1879), das angeblich wasserfreie Salz enthielte 2 Teile W., falsch ist. Ebenfalls nach TRAUBE wird auf die zwischen Na_2SO_3 und Na_2CO_3, sowohl für die Salze mit 10 Teilen W. wie für die mit 7 Teilen W. bestehende Isomorphie hingewiesen, als auf einen ersten Fall derselben zwischen Kohlenstoff und Schwefel, der hier vierwertig auftritt. Für die Praxis der Sodafabrikation erklärt sich hieraus die Schwierigkeit, die Soda frei von Natriumsulfit zu erhalten. — Endlich wird in bezug auf die zwischen Sulfaten, Chromaten und Molybdaten bestehende Verwandtschaft auf die von WYROUBOFF (**90.** I. 375) bewiesene Isomorphie zwischen dem Magnesiumsulfat, dem -chromat und dem -molybdat mit 4 Teilen W. erinnert, sowie an die längst bekannte Thatsache, daſs das natürlich vorkommende Molybdat (Wulfenit) häufig chromhaltig ist.

22. *Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe.* Die Unterss. beziehen sich auf jene Färbungen, die nach dem Vorgange von FISCHER (1869) als „dilute" bezeichnet werden und selbst u. Mk. nicht auf fremde Beimengungen zurückzuführen sind. Es gehören dahin die wohl in den meisten Fällen auf Kohlenwasserstoffe zu beziehenden Färbungen vieler Krystalle, so des Amethystes, des Rauchquarzes, des blauen Steinsalzes, des dunkelvioletten Flufsspates etc. Die Schwierigkeit der Erklärung liegt darin, daſs es sich nicht um isomorphe Beimischungen handeln kann, weil die chemische Konstitution der Pigmente und der „Wirte" so wesentlich verschieden ist, u. weil die ersteren doch wohl sicher zu den amorphen Körpern zählen. RETGERS konstatiert nun, daſs es sich bei derartigen Beimengungen oder Beimischungen „diluter" Farbstoffe nur um eine Ausnahmeerscheinung handelt. Abgesehen von den natürlich vorkommenden, der Art gefärbten Mineralien, war es bis vor kurzem nur SENARMONT (1854) gelungen, „dilut" gefärbte Salze künstlich darzustellen. Am besten gelang es bei dem Strontiumnitrat mit 4 Teilen W. vermittels einer Lsg. von Kampecheholz. Vermehrt hat O. LEHMANN (**92.** II. 1. 6) die Beispiele, und RETGERS experimentierte behufs Erörterung der Vorfrage, ob es sich um eine regelmäſsige oder ausnahmsweise Erscheinung handelt, mit 34 Salzen und 26 Farbstoffen (aufser Lackmus und Kampecheholzextrakt lauter Anilinfarbstoffen). Das Resultat war, daſs es nur bei 5 Salzen ($BaCl_2.2H_2O$, KNO_3, NH_4NO_3, $SrN_2O_6.4H_2O$ und K_2SO_4) gelang, gefärbte Krystalle, und auch da nur in jedem einzelnen Falle mit einem, höchstens zwei Farbstoffen darzustellen, gegenüber den zahllosen Beispielen der Färbung durch isomorphe Beimischung eine verschwindend kleine Menge. RETGERS rechnet demnach die natürlich vorkommenden Färbungen krystalliner Körper durch amorphe Pigmente u. die künstlich dargestellten Krystalle, deren Färbung nicht auf isomorphe Beimischung oder auf mkr. nachweisbare Beimengungen zurückzuführen sind, zu den „abnormalen Mischungen". Zur theoretischen Erklärung nimmt er „Krystallmoleküle, kleinste existierbare Krystallindividuen" an, die er sich „facettiert denkt, z. B. beim Steinsalz als kleine Würfel, bei Kalkspat als

kleine Rhomboeder". Bei isomorpher Beimischung wird ein solches Krystallmolekül durch ein gleichgestaltetes, also auch den gleichen Raum einnehmendes Krystallmolekül der isomorphen Substanz ersetzt, bei abnormaler Mischung wird die fremde Substanz als in Zwischenräumen zwischen den einzelnen Krystallmolekülen abgelagert angenommen. RETGERS vermehrt übrigens bei dieser Gelegenheit die Zahl der abnormalen Mischungen. Aufser dem ihm als ausgezeichnetes Beispiel dienenden, oben besprochenen Eisensalmiaks weist er auf die Mischfähigkeit zwischen Ammoniumsulfat und Kupfersulfat hin. Auch dafs der farblose reguläre Phosphor zuerst ohne Trübung dunkelt, führt er auf die Beimischung der stabilen roten Modifikation zurück; beide Modifikationen sind aber sicher chemisch verschieden, so dafs also auch hier eine „abnormale Mischung" vorliegt. (Z. physik. Chem. **12**. 583—622. Ende Nov. 1893.) NIES.

Alexander Gobantz, *Die Smirgellagerstätten auf Naxos.* Die Grundmasse der Insel Naxos bildet ein nahezu horizontal liegender Gneifs, in welchem sich untergeordnet Nester und sphäroidische Stöcke, sowie typhonische Stöcke von Granit befinden. Über dem Gneifs liegen von unten nach oben Glimmerschiefer, Cipollin regelmäfsig geschichteter Kalkstein, eine mehrfache Wechsellagerung von Kalkstein mit Glimmerschiefer und reiner Kalkstein, in welchen die Smirgellager eingebettet sind. Die letzteren haben linsenförmige Gestalt und liegen immer parallel den Schichtungen des unterliegenden Kalksteines. Im Streichen dehnen sich die Lager bis zu 300 m aus, die Mächtigkeit beträgt 5—50, meist ca. 15 m. Das Hangende der Smirgellager ist ein zuckerartiger Dolomit; die Kalksteine und Glimmerschiefer des Liegenden werden von Gängen von Turmalingranit durchsetzt, die bis zum Smirgel heranreichen und 20—25 m Mächtigkeit besitzen. In einzelnen dieser Gänge stehen die Turmalinkrystalle senkrecht und in Reihen hintereinander; die Enden der Krystalle sind wie abgebrochen. Der Smirgel enthält 60—66% Thonerde u. besteht zu etwa $^2/_3$ aus Korund, der Rest ist Magneteisen, Kalkspat und Kieselsäure; accessorische Mineralien sind Muscovit, Turmalin und Diaspor. Der Abbau ist ein sehr primitiver Tagebau, bei welchem zur Aufreifsung von Klüften das Feuersetzen angewandt wird. (Österr. Z. Berg-Hütt. **52**. 143—47. 31/3. Athen.) BODLÄNDER.

A. Liversidge, *Die spezifischen Gewichte einiger Edelsteine.* Es wurden die D. einer grofsen Anzahl blasen- u. einschlufsfreier geschliffener und polierter Edelsteine verschiedener Vorkommen bestimmt. Es beträgt D^4. für: Beryll 2,6312 bis 2,7816, Chrysoberyll, 2,9241—3,7074, Chrysolith 3,3772, roter Korund (Rubin) 3,7331—4,0690, blauer Korund (Saphir) 3,8822—4,1068, grüner Korund (orientalischer Smaragd) 3,9668—4,1082, Diamant 3,4701—3,5585, Mondstein (Feldspat) 2,5772—2,5826, Granat (Almandin) 3,9089—4,2431, Granat (Kaneelstein) 3,6363—3,7276, Lapis Lazuli 2,7629, Perlen 2,6784—2,7237, Bergkrystall 2,6830, Amethyst 2,6434—2,6529, Rosenquarz 2,6632, Rauchtopas 2,6517—2,6531, Katzenauge 2,6667, Opal 2,0074—2,0746, Spinell 3,5761—3,6343, Topas 3,4622—3,5658, Turmalin (braun) 3,0040, Türkis 2,7345, Zirkon 4,4714—4,7757. (The Worlds Congress of Chemists, Chicago [23/8.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. **16**. 205—9. März. Sydney.) BODLÄNDER.

W. F. Hillebrand, *Das weitverbreitete Vorkommen von Barium und Strontium in Silikatgesteinen.* Zahlreiche im Laboratorium des U. S. Geological Survey ausgeführte Analysen ergaben, dafs Ba u. Sr sehr weit in nordamerikanischen u. wahrscheinlich auch in anderen Eruptivgesteinen aller Formationen verbreitet seien. Die Menge beider Oxyde beträgt gewöhnlich weniger als 0,01%, es steigt aber in gewissen Gesteinen von Colorado u. Montana BaO auf 0,76%, SrO auf 0,37%. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 81—82. Februar.) BODLÄNDER.

A. Lacroix, *Über einige Mineralien aus Neucaledonien.* Die im nördlichen Teile des Landes verbreiteten krystallinischen Schiefer enthalten vorwiegend aus Kupferkies

zusammengesetzte Erzlager, die aufserdem Bleiglanz, Zinkblende und Eisenkies führen. Von diesen Erzlagern werden einige interessante Mineralien krystallographisch beschrieben; Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben. *Bleivitriol* bildet meist 5 mm, gelegentlich aber auch mehrere Zentimeter grofse Krystalle, die durch das Vorwalten von (110) und (102) bestimmt werden und durch ein erdiges Brauneisenerz, dem sie aufgewachsen sind, fleckig gefärbt sind. *Weifsbleierz* kommt teils in pyramidalen Krystallen, nur aus (111) u. (021) gebildet, auf Bleiglanz aufgewachsen, teils in sehr flächenreichen Formen von prismatischem Typus in den Hohlräumen eines Brauneisenerzes und eines quarzigen Gesteins vor. *Gediegen Silber* findet sich in solchem an Weifsbleierz reichen Brauneisenerz in feinen Dendriten, oft den Weifsbleierzkrystallen aufgewachsen. An für *Pyromorphit* auffallend flächenreichen Krystallen wurden u. a. die neuen Pyramiden (20$\bar{2}$1) und (10,0. $\bar{1}$0,1) beobachtet. *Kupferlasur* ist häufig, doch nur selten in mefsbaren, dann aber sehr flächenreichen Formen entwickelt. Ihr Begleiter ist *Malachit* in Nadeln, die durch (001) und ($\bar{4}$05) begrenzt werden. *Linarit* wurde nur zweimal in durch (100), (110), (001) und (101) gebildeten Krystallen beobachtet. Perlmutterglänzende Büschel von *Buratit* sitzen auf Quarz. *Atacamit* wurde als krystallinische Masse beobachtet, deren Hohlräume mit in der Richtung der Vertikalaxe stark gestreckten Krystallen erfüllt sind. Dendritisches *gediegenes Kupfer* kommt im Gemenge mit Rotkupfererz in Quarz und in Glimmerschiefer vor. Das *Rotkupfererz* bildet einfache, nur aus (100), (111) und (110) zusammengesetzte Krystalle. (C. r. **118**. 551—54. [5/3.*] Paris.) NIES.

D. Lovisato, *Über den Senarmontit von Nieddoris in Sardinien und die ihn begleitenden Mineralien.* Die Nickel- und Kobaltmineralien, die zu Nieddoris bei Iglesias, Sardinien, abgebaut werden, und ihre Begleiter kommen in Quarz u. Eisenspat vor. Die seltensten unter ihnen sind die beiden Modifikationen des Antimonoxyds, *Senarmontit* und *Weifsspiefsglanzerz*, ersterer neu für Italien. Das häufigste Erz wird gewöhnlich als Rotnickelkies bezeichnet, stellt aber in Wirklichkeit ein Gemenge von verschiedenen Mineralspezies dar, nämlich neben *Rotnickelkies (Arit)*, *Antimonnickel (Breithauptit)*, *Antimonnickelglanz (Ullmannit)*, *Arsennickelglanz (Gersdorffit)*, *Speiskobalt* und *Haarkies (Millerit)*, ferner *Eisenkies*, *Kupferkies*, *Zinkblende*, *Bleiglanz* u. *Arsenkies*. Im krystallisierten Zustande wurden nur Ullmannit, Millerit und Eisenkies beobachtet, die übrigen Mineralien sind derb. Von ihnen wurden gemeinschaftlich mit M. FASOLO folgende Analysen ausgeführt:

1. *Rotnickelkies* in der durch hohen Gehalt an Antimon als Übergangsspezies zu Antimonnickel (Breithauptit) charakterisierten Übergangsvarietät *(Arit)*. — 2. *Antimonnickel (Breithauptit)*. — 3. *Arsennickelglanz (Gersdorffit)*, dem *Dobschauit* und *Korynit* verwandt. — 4. *Rotnickelkies;* da der Arsengehalt höher ist, als durch Ni, Co und Fe gedeckt wird, und da sich Stücke vorfinden, die der Struktur nach stark an gediegenes Arsen erinnern, so ist der Vf. geneigt, den Überschufs an Arsen auf eine Beimengung von gediegenem Arsen zu beziehen.

	S	As	Sb	Bi	Ni	Co	Fe	Pb	Zn	Summe
1.	0,85	29,82	26,57	0,99	36,81	3,91	0,98	—	Spur	99,93
2.	1,00	8,42	23,63	1,55	60,07	3,65	1,81	—	—	100,13
3.	13,72	44,78	3,11	0,91	35,12		2,36	—	—	100
4.	2,94	58,76	1,06	—	9,85	7,65	9,86	6,33	0,72	99,31 [1]).

[1]) Einschliefslich 2,14% Gangmasse.

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. 82—89. [21/1.*] Rom.) NIES.

S. L. Penfield u. **J. H. Pratt**, *Über die chemische Konstitution des Stauroliths und die regelmäfsig angeordneten kohligen Einschlüsse in demselben. Mit 6 Figg.*

Der Diskussion der Formel liegen Analysen zu Grunde, für welche das Material mit der gröfsten Sorgfalt ausgewählt wurde: magnetische Beimengungen wurden durch den Elektromagnet entfernt; bei der Trennung nach der D. benutzten die Vff. nach J. W. RETGERS' Vorschlag geschmolzenes Silbernitrat, dessen D. (4,1) nach Bedürfnis durch Zusatz von KNO_3 verringert werden kann. Silbernitrat hat F. 198°, doch erwies sich eine Temperatur von 250° als besonders günstig, bei der übrigens, wie durch vorausgehende Verss. nachgewiesen wurde, der Staurolith keinerlei Veränderungen erlitt. Die Schmelzung des Nitrats wurde in einem in ein doppelwandiges Luftbad eingeschlossenes Probierröhrchen vorgenommen, die Trennung der leichten und schweren Teile vollzog sich leicht, und nach der Erhärtung liefs sich durch Zerschlagen des Probierröhrchens ein Cylinder gewinnen, in dessen oberem Teile das leichte Material lag, während sich in dem unteren das schwere angesammelt hatte. — Staurolithe von folgenden Fundorten kamen zur Unterss.:

1. *St. Gotthard*, Mittelwerte aus zwei Analysen. — 2. *Windham*, *Maine*, bis 25 mm grofse, in Glimmerschiefer eingebettete Krystalle; Mittel aus drei Analysen. — 3. *Sugar Hill in Lisbon*, *New-Hampshire;* in einem sehr weit verbreiteten, an Staurolith reichen Glimmerschiefer kommen an einzelnen Stellen bis zu 115 zu 40 mm grofse Krystalle vor, die gewöhnlich ganz frei von den sonst in den Staurolithen häufigen Einschlüssen von Quarz und Granat sind, dagegen reich an solchen von kohliger Substanz, über deren gesetzmäfsige Verteilung ein zweiter Teil der Arbeit handelt. — 4. *Burnsville*, Nordcarolina; krystallinische Aggregate, oft mit Magneteisen, Titaneisen und Korund innig gemengt; Mittel aus vier Analysen. — 5. Werte der Formel $HAl_5FeSi_2O_{13}$, welche die Vff. in Übereinstimmung mit GROTH für Staurolith annehmen.

a. Analysen. b. Unter Umrechnung von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 und von MgO u. MnO zu FeO auf 100 reduziert:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	H_2O	Summe	D.
1a.	27,73	53,29	2,83	11,21	0,53	1,81	2,19	99,59	3,748
b.	27,70	55,04	—	15,07	—	—	2,19	100	—
2a.	27,84	54,46	2,83	10,60	0,59	1,85	2,24	100,41	3,728
b.	27,60	55,75	—	14,43	—	—	2,22	100	—
3a.	27,81	54,09	2,76	12,48	—	1,92	1,70	100,76	3,775
b.	27,44	55,16	—	15,72	—	—	1,68	100	—
4a.	27,70	53,22	4,82	9,72	0,34	2,66	1,97	100,43	3,773
b.	27,47	55,83	—	14,74	—	—	1,96	100	—
5.	26,32	55,92	—	15,79	—	—	1,97	100	—

Alle Analysen ergeben einen kleinen Überschufs an Kieselsäure, der sich etwas vermindert, aber immer noch nicht = 0 wird, wenn das Pulver stundenlang mit starker kalter Flufssäure behandelt wird. Da die Analyse bei ihrer grofsen Einfachheit einen hohen Grad wahrscheinlicher Richtigkeit besitzt, so sind die Vff. geneigt, die Ursache der Differenz in einer kleinen, aber überaus innigen Beimengung von Quarz zu erblicken.

Zur Unters. der kohligen Einschlüsse wurde aus den grofsen Krystallen von Lisbon eine Anzahl von der Basis parallelen Querschnitten hergestellt; der zentrale Schnitt zeigte dann die kohlige Substanz in Form eines aus den beiden Diagonalen gebildeten Kreuzes, so zwar, dafs die beiden Enden der Makrodiagonale besonders starke Aufhäufung der schwarzen M. erkennen liefsen. Mehr nach den beiden Enden gewonnene Schnitte zeigen einen kleinen Rhombus in der Mitte des Schnittes, von dessen Ecken Linien bis zu denen der Begrenzung hinlaufen; dieser Rhombus wird gröfser und gröfser, je näher die Schnitte den beiden Krystallenden liegen, so dafs sich als Form der Verteilung der kohligen Substanz im Inneren der Krystalle eine

nur aus den Flächen bestehende skelettartige Doppelpyramide konstruieren läfst, deren Spitzen sich in dem Zentrum des Krystalls berühren, während die Basisflächen mit denen des Krystalls selbst zusammenfallen. Bei dem Vers., die Bildungsweise zu erklären, nehmen die Vff. an, dafs sich die Staurolithe durch einen metamorphischen Prozefs in einem schon starren Gesteine gebildet haben, so dafs die Staurolithmasse bei der allmählichen Vergröfserung der Krystalle namentlich dort die fremde kohlige M. einschliefsen mufste, wo das Wachstum an den spitzen Ecken der Makrodiagonalen erfolgte, während man bei der Stumpfheit der brachydiagonalen Ecken vielleicht eher ein Wegdrängen der fremden Materie annehmen kann; daher die Häufung der kohligen Substanz an den Eckpunkten der Makrodiagonale. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **47**. 81—89. 1/3. [November 1893.] New-Haven.) NIES.

A. Liversidge, *Über den Zustand des Goldes in Quarz- und Calcitgängen.* Durch Behandlung des Goldquarzes mit Flufssäure, des Kalkspates mit HCl gelang es, das Gold, ohne es mechanisch anzugreifen, von der Gangart zu befreien. Aus dem Quarz wurde das Gold niemals in Form von Krystallen, sondern immer nur in unregelmäfsig begrenzten kleinen Flittern oder schwammigen Massen erhalten. Nur das in Hohlräumen oder in weicher Gangart wie Kalkspat oder Serpentin befindliche Gold weist zuweilen Krystallflächen auf. (Royal Soc. of New South Wales; Chem. News **69**. 162—63. 6/4.) BODLÄNDER.

H. S. Washington, *Über die Basalte von Kula (Kulaite).* Bei Kula, einer kleinasiatischen Stadt, etwa 135 km nordöstlich von Smyrna, durchsetzen Basalte teils Tertiärgesteine, teils die deren Becken umgebenden Glimmer- u. Hornblendeschiefer. Dem Alter nach sind die Basalte in dreierlei Abteilungen zu bringen: älteste, durch die Erosion stark angegriffene, mittlere (etwa 30 basaltische Kegel) u. jüngste, deren drei Kegel, obgleich über eine Ausbruchszeit in jetziger geologischer nichts bekannt und nachweisbar ist, einen aufserordentlich frischen Eindruck machen. Der höchste unter diesen letzteren Basaltbergen, 885 m über Meer, 165 m über der Ebene, aus der er unter einem Winkel von 30° emporsteigt, gelegen, führt den türkischen Namen „Devlit" (Tintenfafs), denn seine schwarzen Lavaströme haben das Aussehen von Tinte, die einem umgestürzten Tintenfasse entfliefst. Die Basalte der zweiten und dritten Eruptionsperiode, die allein einer näheren Unters. unterworfen werden, sind einander sehr ähnlich und teils als normale, teils als solche mit etwas Glas in der Grundmasse, teils als halbglasige, teils als echte Tachylyte entwickelt. Ausgezeichnet sind sie durch ein Vorwiegen der immer porphyrisch vorkommenden Hornblende, ein Umstand, der den Vf. veranlafst, die Gesteine als *Kulaite* von den gewöhnlichen Hornblendebasalten zu unterscheiden. Die Hornblende ist gelblichbraun, nur in den glasigen Varietäten grünlichgelb, stark pleochroitisch, mit einer Auslöschungsschiefe von 4° bis 14° 30′ (einmal wurden sogar 23° beobachtet). Sie unterliegt mehrfacher Umwandlung, teils einer oberflächlichen Dunkelung und Rötung, teils einer Umsetzung zu einem rötlichbraunen Aggregat, das nur das Übergangsstadium zu einer Umwandlung zu Augit im Gemenge mit einem undurchsichtigen Mineral (vermutlich Magneteisen) darzustellen scheint. Dieses braune Mineral unterwirft der Vf. einer genauen Unters. und kommt zu dem Resultat, dafs es sich um *Hypersthen* handelt; die Bildung führt er auf Desoxydation des Eisenoxyds der Hornblende durch Wasserstoff zurück, der seinerseits sich bei der Eruption durch Dissociation des W. gebildet hat. Der *Feldspat* der Kulaite ist Bytownit; ferner fand sich aufser *Augit, Magneteisen* und sehr zurücktretendem *Olivin* in zweien der Basaltströme *Leucit* in kleinen Krystallen vor, für Kleinasien das zweite Vorkommen (LACROIX fand ihn in Gesteinen von Trapezunt), in Hornblendebasalten zum ersten Male beobachtet. Beigegeben sind der Arbeit die drei von A. RÖHRIG ausgeführten Analysen.

1. Strom der zweiten Eruptionsperiode. — 2. und 3. Ströme der jüngsten Eruptionsperiode von dem Kula Devlit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O	H_2O	Summe	D.
1.	48,24	20,64	4,63	5,55	7,94	5,02	5,08	1,88	0,97	0,02	99,97	2,733
2.	47,50	19,32	4,75	5,20	8,37	4,36	7,63	2,31	0,21	0,46	100,11	2,704
3.	47,74	20,95	3,29	6,32	7,56	5,16	7,12	1,21	0,13	0,04	99,52	2,736.

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **47**.114—23.1/2.[11/11.93.] Navesink. New-Jersey.) NIES.

Hans Stockmeier, *Über eine brom- u. lithiumhaltige Bitterquelle in Windsheim.* Die bisher noch nicht gefaßte Quelle tritt in einem Schachte von 17,5 m Tiefe zu Tage. Das W. ist 4—6° warm, u. es sind davon bisher pro Minute 2½ l erhältlich. Über Keupersandstein liegt eine Schicht sehr harten eisenschüssigen Sandsteins, hierüber wieder Keupersandstein, dann blauer Sandstein, und nach oben schließt eine beträchtliche Gipsschicht ab. Der Geschmack des Wassers ist bei milde abführenden Eigenschaften säuerlich und schwach bitterlich salzig. Der Br-Gehalt ist etwas höher, als der des Kissinger Rakoczy, der Hauptstollenquelle in Baden-Baden u. des Kochbrunnens in Wiesbaden. Im ganzen ist das W. demjenigen von Mergentheim sehr ähnlich.

	Litergehalt in Grammen	
	Windsheimer Wasser	Mergentheimer Wasser nach J. v. LIEBIG 1853.
NaCl	4,353 470	6,675 40
KCl	0,149 710	0,101 80
LiCl	0,003 656	0,002 10
NH_4Cl	0,001 708	Spuren
KNO_3	0,006 705	—
NaBr	0,010 734	0,009 90
Na_2SO_4	4,305 700	2,863 70
$MgSO_4$	1,120 000	2,332 20
$CaSO_4$	0,490 300	0,988 00
$CaCO_3$	0,802 400	0,928 30
$FeCO_3$	0,004 557	0,007 40
Al_2O_3	0,003 400	—
SiO_2	0,003 900	0,059 50
B_2O_3	Spuren	Spuren

(Forschungsberichte über Lebensm. **1**. 106—7. [4/8. 93.* Lindau. Vers. bayr. Chem.] Nürnberg.) HEFELMANN.

St. Meunier, *Künstliche Darstellung der Erosionstrichter in Kalksteinen.* Schon früher (1875) hatte der Vf. eine Reihe von Unterss. über die Formen, die bei der Erosion von Kalksteinen durch W. entstehen, experimentell durchgeführt und dabei gefunden, daß versinkendes W. kegelförmige Hohlräume mit der Spitze nach unten, aufsteigendes W. solche mit der Spitze nach oben erzeugt. Eine Stütze dieser Ansichten fand er namentlich in der Form der Erzstöcke von Laurium; die Metalllagg., die in einen korrodierten Kalkstein eindrangen, bewegten sich hier in einem Schiefer; bildet nun dieser das Hangende des Kalkes, d. h. sind die Lagg. von oben in den Kalk eingedrungen, so entstanden kegelförmige Erzkörper mit der Spitze nach unten, bildete der zuführende Schiefer das Liegende, so daß die Lagg. aufstiegen, so entstanden stehende Kegel. Neuere Verss., angestellt mit zertrümmerten Kalksteinplatten, auf die man etwas angesäuertes W. so einwirken läßt, daß es an einem Durchschnittspunkt zweier sich schneidender Sprünge eindringt, lehrten den Vf., daß

auch von oben nach unten sich bewegendes W. stehende Kegel erzeugen kann, dann nämlich, wenn dem an der unteren Grenze des Kalksteins angekommenen W. ein rascher Abfluſs in Hohlräume ermöglicht ist; dann bilden sich auch bei dieser Richtung des korrodierenden Wassers sich nach unten erweiternde Hohlräume, wie auch bei natürlichen Vorkommnissen zu beobachten ist. (C. r. **118**. 487—88. [26/2.*] Paris.) NIES.

Analytische Chemie.

Edward R. Squibb, *Automatische Nullpunktsbürette.* Die von KRAWCZINSKI vorgeschlagene Bürette mit innerem Überlaufrohr (**92**. II. 991) giebt nicht bei allen Fll. gleichen Nullpunkt und bei Verschiebung aus der zentralen Stellung einen gestörten Meniskus. Diesem Übelstande sucht der Vf. durch Anwendung eines äuſseren Zu- und Abfluſsrohres für die Fl., wie in Fig. 93, abzuhelfen. Man saugt mit dem Munde durch den Kautschukschlauch Luft aus der Bürette; aus der Flasche, die durch das in Fig. 93 befindliche nach oben gebogene kurze Röhrchen mit der Luft in Verb. steht, tritt die Fl. durch das äuſsere Rohr in die Höhe, füllt die Bürette,

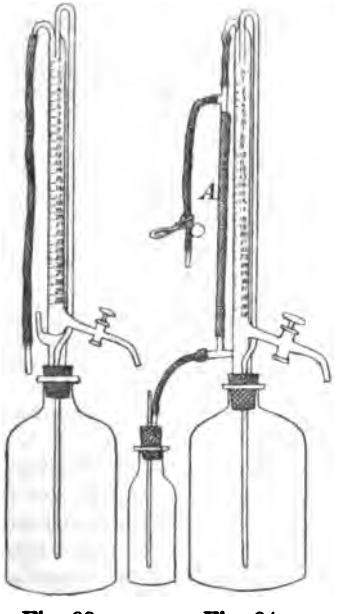


Fig. 93.

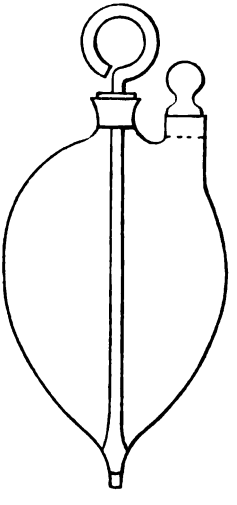


Fig. 94.

Fig. 95.

und der Überschuſs flieſst ab, wenn man zu saugen aufhört. Die Bürette, Fig. 94, dient für Fll., die vor Verdunstung und CO_2-Zutritt geschützt werden sollen. Die Luft tritt durch die mit Barytwasser gefüllte Waschflasche in das Vorratsgefäſs oder in die Bürette. Man saugt nach Öffnung des Quetschhahns, während man den Schlauch bei *A* mit den Fingern zudrückt, und schlieſst nach geschehener Füllung den Quetschhahn. Der Apparat ist von EMIL GREINER in New-York zu beziehen. (Dem Vf. ist die ähnlich funktionierende Bürette von ALT, EBERHARDT und JÄGER [**93**. II. 1069] unbekannt.) (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 145—48. März.) BODLÄNDER.

Frank Vanderpoel, *Tropfflasche für Normallösungen.* Um den Verbrauch der titrierten Lsgg. statt durch Messung durch Wägung feststellen zu können, dient der Apparat (Fig. 95). Derselbe wird, nachdem er gefüllt ist, auf einen Dreifuſs gestellt und auf einer Rohwage bis auf 0,01 g genau gewogen. Durch Lüften des in die Öffnung am Boden eingeschliffenen Glasstabes läſst man die nötige Menge der titrierten Lsg. ausflieſsen u. wägt zurück. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 156—57. März.) BODLÄNDER.

L. Gebek, *Die Löslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen.* Die allgemeine Ansicht, daſs die Phosphorsäure in den Knochen vorwiegend in der Form von dreibasischem Kalk enthalten sei, wird durch die Feststellungen des Vf. in Frage gestellt. In citronensaurem Ammoniak lösen sich nämlich durchschnittlich über 80% der Gesamtphosphorsäure, falls die Kochenmehle nur vor der Behandlung genügend fein gepulvert werden. Wie wesentlich dieses Moment für die Citratlöslichkeit ist, zeigt folgende Tabelle, in welcher unter „ursprünglicher Substanz" die durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gesiebte zu verstehen ist, während das „pulverförmige Mehl, auf der DREEF'schen Mühle derartig pulverisiert worden war, daſs bis 90% desselben durch das für Thomasmehl bestimmte Sieb hindurchfielen:

Knochenmehl.	Gesamtstickstoff.	Gesamtphosphorsäure.	Citratlösliche Phosporsäure.		Verh. der Gesamtphosphorsäure zu der des pulverf. Mehls.
			In der ursprünglichen Substanz.	Im pulverförmigen Mehl.	
1	4,70	22,05	8,27	17,67	80,1
2	5,15	20,15	11,14	16,97	84,2
3	3,25	20,25	7,04	15,69	77,5
4	4,95	20,75	11,40	16,79	80,9
5	4,85	21,90	9,42	17,87	81,1
6	5,30	20,30	11,75	17,13	85,2
7	3,90	19,50	6,46	18,15	93,1
8	2,40	18,30	7,30	16,64	90,9
9	2,45	22,70	8,88	14,82	65,4
10	5,50	20,40	8,37	17,10	83,8
11	5,20	18,40	—	14,87	80,6
12	3,20	23,55	17,32	17,58	74,8

Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure wurde die WAGNER'sche Methode angewandt.

Ein Entfetten der Substanz vor der Behandlung ist auf das Resultat der Extraktion ohne Einfluſs; sehr wesentlich wird dagegen die Löslichkeit der Phosphorsäure durch vorhergehendes Glühen beeinfluſst. Während die Citratlöslichkeit in dem fein gepulverten, nicht geglühten Mehle über 80% der Gesamtphosphorsäure beträgt, sinkt sie nach dem Glühen auf 43—28%. Will man daher die mineralischen Bestandteile der Knochen isolieren, ohne die Bindungsweise der Phosphorsäure zu alterieren, so empfiehlt es sich, die organischen Stoffe nach GABRIEL's Vorgange mittels Glycerin auszuziehen. Auch durch die Entleimung der Knochen geht die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure herab, allerdings nur auf durchschnittlich 70% der Gesamtphosphorsäure.

Diese Resultate weisen darauf hin, daſs die Phosphorsäure in den Knochenmehlen thatsächlich nur zu einem geringen Teile als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden ist. Die beschränkte Verwendung, die man diesem Material als Düngemittel vielfach nur zugestehen will, scheint danach nicht gerechtfertigt. Woran es liegt, daſs nach den bisherigen Erfahrungen die Phosphorsäure der Thomasmehle bei weitem günstiger wirkt, als die der Knochenmehle überhaupt, ist eine noch unaufgeklärte

Frage, welche eingehender Bearbeitung bedarf. Nach des Vfs. Resultaten ist es jedenfalls von hervorragender Wichtigkeit, dafs das Material in höchst feinem, pulverförmigem Zustande hergestellt und verwendet wird. (Z. angew. Ch. 1894. 193—97. 1/4. Landwirtsch. Vers.-Stat. Bonn.) MEYER.

Henry Pemberton jr., *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. hat vor kurzem (S. 105) ein Verf. mitgeteilt, den gelben Nd. von Ammoniumphosphomolybdat in gemessener KOH-Lsg. zu lösen und mit Säure und Phenolphtaleïn als Indikator zurückzutitrieren. Er fand, dafs 23,2 Mol. Na_2O einem Mol. P_2O_5 äquivalent seien, und hatte nach dieser Beobachtung zum Lösen des Nd. eine Normallsg. vorgeschrieben, die durch Verdünnung von 326,5 ccm Normalalkali auf 1 l erhalten wird. Nach der Theorie entsprechen aber nicht 23,2, sondern 23,0 Mol. Na_2O einem Mol. P_2O_5. Bei Wiederholung der Grundverss. mit Na_2HPO_4 stellte sich heraus, dafs früher nicht alle freie Säure des gelben Nd. entfernt worden war, und dafs der Vers. der Theorie genau entspricht, wenn man alle freie Säure durch Auswaschen entfernt. Auf die Art des Auswaschens, ob unter Saugen oder nicht, kommt es nicht an. Zur Darst. der Normalalkalilsg. sind also 323,7 ccm Normal-NaOH-Lsg. auf 1 l zu verd., ebenso 323,7 ccm Normalsäure auf 1 l. (Pharm. J. Transact. 1894; Sep. v. Vf. [20/2.*] Chem. Sect. Philadelphia.) HEFELMANN.

Robert H. Forbes, *Ein bequemer Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure.* (Fig. 96.) Der Kolben *A* nimmt die zu zersetzende Substanz, resp. das Eisen, dessen Kohlenstoff auf nassem Wege bestimmt werden soll, auf. *B* ist ein mit Hahn versehenes Gefäfs, welches die zur Zers. dienende Säure enthält und durch das mit Ätzkali gefüllte Kugelrohr *C* mit der Atmosphäre in Verb. steht. Man läfst die Säure vorsichtig zufliefsen u. erhitzt *A*, die Dämpfe kondensieren sich zum gröfsten Teile im Rückflufskühler *D*, werden in dem mit Silbersulfatlsg. beschickten U-Rohr *E* von HCl und H_2S befreit, in *FG* durch Chlorcalcium getrocknet und in dem Absorptionsapparat *H* wird die Kohlensäure absorbiert und durch Wägung bestimmt. Der mit Schutzrohr *J* versehene Aspirator *K* wird durch Drehung des Ausflufsrohres *L* in Thätigkeit gesetzt. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 204—5. März.) BODLÄNDER.

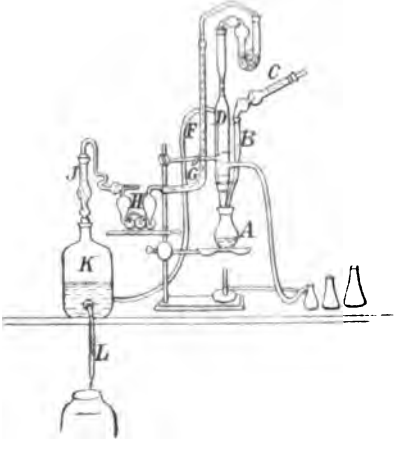


Fig. 96.

Wm. C. Day und **A. P. Bryant**, *Über Pemberton's Verfahren der Phosphorsäurebestimmung im Vergleich zu den offiziellen Methoden.* Zur Titerstellung verwendeten Vff., wie neuerdings auch PEMBERTON, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. — Resultate:

	$Na_2HPO_4 + 12H_2O$		Floridaphosphat			
P_2O_5	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
Gewichtsanalytisch . .	19,72	19,78	37,28	4,40	4,41	1,45
Nach PEMBERTON . .	19,73	19,99	37,22	4.53	—	1,32.

Das äufserst expeditive Verf. PEMBETON's, das sich in 30—40 Minuten ausführen läfst, wird hiernach als exakt empfohlen. (Pharm. J. Transact. 1894; Sep. v. Vff. [20/2.*] Chem. Sect. Philadelphia. Swarthmore College.) HEFELMANN.

Bertram Blount, *Die Bestimmung der fremden Bestandteile im Handelskupfer.* Der Vf. hat schon seit längerer Zeit eine ähnliche Methode, wie die von HAMPE (S. 109) vorgeschlagene zur Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers als Rhodanür im Gebrauch. Um aus der Analyse eines aliquoten Teiles des Dekantats vom Rhodanür die Zus. des Kupfers berechnen zu können, bestimmte der Vf. D_{15}^{15}. des Rhodanürs zu 2,846, während HAMPE 2,990 angiebt. Die Rechnung wird wesentlich vereinfacht, wenn man 13,215 g einwiegt, den Nd. samt der Lsg. auf ein Liter auffüllt und 750 ccm der Lsg. abdekantiert; dieselbe enthält dann die fremden Bestandteile von genau 10 g Kupfer. Zum Auflösen des Kupfers wendet der Vf. anstatt H_2SO_4 und HNO_3 Königswasser an und erhält nach Entfernung des Überschusses der HNO_3 eine klare Lsg., ohne einen unl. Rückstand, so dafs alle Verunreinigungen, aufser Gold, Silber, Schwefel und Sauerstoff, aus derselben Probe bestimmt werden können. Arsenik wird bequemer in einer besonderen Portion durch Dest. mit Eisenchlorid u. HCl bestimmt u. als Arsensulfür gewogen. (Analyst **19**. 92—93. Broadway. Westminster, S. W.) BODLÄNDER.

Max Muspratt, *Bestimmung von Kadmium.* Die Methoden der elektrolytischen Abscheidung des Kadmiums aus Lsgg. in Cyankalium, in Ammoniumoxalat oder in verd. Schwefelsäure geben mit einander und mit der ROSE'schen Methode der Bestimmung als CdS übereinstimmende Resultate. Dagegen wurden zu niedrige Zahlen erhalten, als das Kadmium durch Natriumcarbonat gefällt, das Carbonat gewaschen, getrocknet, so weit als möglich vom Filter getrennt und geglüht wurde, während die in der Platinspirale erhaltene Filterasche zugesetzt wurde. Die Resultate wurden auch nicht verbessert, als das von der Hauptmenge des Nd. befreite Filter, mit HNO_3 ausgezogen, die Lsg. eingedampft und der Rückstand geglüht u. zusammen mit der Hauptmenge des Nd. weiter erhitzt wurde. Die erhaltenen Zahlen ergaben dagegen die richtigen Resultate, wenn man annahm, dafs die durch Glühen des Carbonats erhaltene Masse nicht aus dem Kadiumoxyd, CdO, sondern aus dem *Kadmiumoxydul*, Cd_2O, bestehe. Diese Annahme fand dadurch ihre Bestätigung, dafs der Nd. beim Glühen im Sauerstoffstrome an Gewicht zunahm, so dafs aus dem hierbei erhaltenen CdO sich dieselbe Menge Metall berechnen liefs, die durch Elektrolyse gefunden worden war. Aufnehmen des gesamten Nd. mit HNO_3, Eindampfen und Glühen ergab die für CdO berechneten Zahlen, aber die Übereinstimmung war nur scheinbar, weil der Nd. auch nach langem Glühen etwas Kadmiumsulfat enthielt, das aus der Sulfatlsg. beim Fällen mitgerissen und durch Glühen des Nitrats nicht zerstört worden war. Der direkt ohne vorherige Überführung in das Nitrat geglühte Carbonatniederschlag enthielt kein Sulfat; letzteres wird also beim Glühen des Carbonats leichter zerstört, als beim Glühen des Nitrats. Beim Erhitzen des Kadmiumoxyds vor dem Gebläse tritt eine ständige Gewichtsabnahme ein, die durch nachfolgendes Glühen im Sauerstoffstrome nicht kompensiert wird und wahrscheinlich von einer Verflüchtigung von Kadmium herrührt. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 211—13. Liverpool Section. [7/3.*].) BODLÄNDER.

Emil Nickel, *Eine neue Farbenreaktion des Iridols.* Das von TIEMANN dargestellte Iridol, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2OH$, giebt, ähnlich dem Vanillin, mit dem MILLON'schen Reagens eine rotviolette Fabenrk. Eine ebensolche Rk. giebt das Vanillin mit nitrithaltiger Sublimatlsg. (NICKEL, Farbenreaktionen, 2. Aufl. 16, oder FLÜCKIGER Rkk. 1892. 16), und es war voraussichtlich, dafs das Iridol sich ebenso verhalten würde. Eine alkoh. wss. Lsg. des Iridols wurde mit dem gleichen Volum eines Reagens versetzt, welches aus 40 Teilen W., 2 Teilen Quecksilberchlorid und 1 Teil

$NaNO_2$ bestand, und bis zum Kochen erhitzt. In wenigen Minuten entwickelte sich eine schön violette Farbe mit einem Stich ins Bläuliche. (Chem.-Ztg. **18**. 531. 11/4.) MUHLERT.

E. J. Bevan, *Notiz über den Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett.* Schweinefett, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, oder durch welches einige Stunden ein Luftstrom geschickt wird, reduziert Silberlsg., so dafs man solches Fett für mit Baumwollsamenöl vermischt ansehen könnte. Die anderen qualitativen und quantitativen Rkk. des Schweineschmalzes werden durch den Einfluſs der Luft nicht geändert. (Analyst. **19**. 88—89. [7/2.*].) BODLÄNDER.

L. Maupy, *Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam und im Krotonöl.* Unterwirft man Ricinusöl bei Ggw. von KOH oder NaOH der trockenen Dest., so treten unter den Reaktionsprodukten Sebacinsäure und Caprylalkohol auf. Zersetzt man die erhaltene Seife mit Mineralsäuren, so erhält man die Sebacinsäure als eine in k. W. unl., in sd. W. ll. Säure. Sebacinsäure entsteht zwar auch bei der trockenen Dest. von Ölsäure, jedoch nicht bei Ggw. von überschüssigem Ätzalkali. — Prüfung von Copaivabalsam. In einer Ag-Schale erhitzt man 10 g mit 10 g trockenem NaOH gelinde. Das äth. Öl verflüchtigt sich unter Abgabe weiſser Dämpfe während der ganzen Dauer des Verfs. Nachdem die erste Rk. vorüber ist, bemerkt man bei Ggw. von Ricinusöl sehr scharf den Geruch nach Caprylalkohol. Die M. trennt sich in zwei Schichten, in eine untere, weiſse flüssige Schicht und in eine obere gelbliche, wachsartige Schicht. Die Mischung wird homogen. Hat man durch Umrühren mit einem Glasstab eine flüssige Paste erzielt, so läſst man erkalten, ohne eine Bräunung abzuwarten, versetzt mit 50 g W., erhitzt, filtriert durch ein doppeltes, genäſstes Filter im Heiſswassertrichter. Im Filtrat scheidet sich weiſse Sebacinsäure aus, deren schwach saure Lsg. in sd. W. mit Bleiessig weiſses Pb-Sebacinat liefert. — Bei Krotonöl verwendet man 5 g Öl u. verfährt wie beim Copaivabalsam. (Rev. intern. falsific. **7**. 114—15. Reims.) HEFELMANN.

Verhandlungen *des zehnten amerikanischen Agrikulturchemikerkongresses.* Die Verhandlungen haben am 24., 25. und 26. August 1893 in Chicago stattgefunden u. zu bindenden Vereinbarungen betr. der Untersuchungsverff. geführt. Die Vereinbarungen betreffen die Unters. von Düngemitteln, Futtermitteln, Milchprodukten, Milch und von Boden. Im groſsen u. ganzen stimmen die Methoden mit denjenigen der deutschen Agrikulturchemiker überein, wenn auch englische und amerikanische Verff. in manchen Fällen besonders bevorzugt werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 182—220.) HEFELMANN.

A. Denaeyer, *Über die Zusammensetzung und Analyse der Peptone.* Fleisch, Eier, Milch, Blut etc. liefern bei peptischer Verdauung die „physiologischen Peptone", Albumosenpeptone und durch Druckbehandlung mit Wasserdämpfen „Pseudopeptone". Neben Eiweiſskörpern enthalten alle diese Produkte tierischen Ursprungs noch Mineralsalze, Fette und Nebenbestandteile; die Fleischpeptone führen auſserdem noch Leim aus dem Bindegewebe mit sich. Leitet man den Verdauungsprozeſs nicht richtig, so treten bei Ggw. von zuviel Säure, bei zu langer Verdauung oder bei nicht richtig angepaſstem Säuregehalt Zersetzungsprodukte auf, die bei der Analyse zu berücksichtigen sind.

Gang der Analyse. 1. Hauptlösung. Man l. 20 g trockenes Pepton oder Peptonpaste mit W. zu 100 ccm auf. 2. Vorversuche. Ein etwaiger Nd. wird abfiltriert, gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Waschwässer sind nicht mit dem Filtrat der Mutterlauge zu vereinigen. Darauf prüft man mit essigsaurer K_4FeCy_6-Lsg. auf Acidalbumine und auf Biuretreaktion des Filtrates der Fällung mit überschüssigem festen $(NH_4)_2SO_4$ bei 50°. In 10 ccm der Mutterlauge (Hauptlsg.)

bestimmt man durch Verdampfen und Trocknen bei 105° die Summe der festen Bestandteile, in anderen 10 ccm nach KJELDAHL den Gesamt-N und durch Veraschen der Trockensubstanz nach Zusatz von NH_4NO_3 die Mineralbestandteile.

Quantitative Bestimmungen. In 20 ccm der Hauptlsg. Man fällt mit 200 ccm 95%ig. A. Der Nd. kann enthalten: Leim, Spuren Albumin, Leimpepton, Albumosen (Säurealbumine in den Dampfpseudopeptonen), Albuminpepton; die alkoh. Lsg. enthält: Albuminpepton, das wenig l. in 95%ig. A. ist, normale Extraktivstoffe des Fleisches (Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Hypoxanthin etc.), Mineralsalze und im grofsen Überschufs bei mangelhafter Verdauung: Leimzersetzungsprodukte (Alanin, Glykokoll, Amidobuttersäure, Leucein etc.) und Eiweifszersetzungsprodukte (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.). (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. 7. 115—17.) HEFELM.

Mats Weibull, *Weitere Versuche über Fettbestimmung im Brot.* Vf. hat früher gezeigt, dafs die Best. des Brotfettes nach der gewöhnlich benutzten Methode (durch Extraktion des Brotpulvers mit Äther) zu niedrige Resultate ergiebt, weil die Fettteile von Dextrin und Stärke derart eingeschlossen werden, dafs sie für den Ä. nicht zugänglich sind. Es wurde deshalb vorgeschlagen, das Brot mit sehr verd. Schwefelsäure zu kochen, bis Stärke und Dextrin in Traubenzucker übergeführt sind, dann mit Marmorpulver zu neutralisieren und schliefslich in derselben Weise zu verfahren, wie man die Mich nach ADAM's bekannter „Papiermethode" für Fettbestimmung behandelt. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens ist seitdem mehrfach diskutiert worden, was Vf. veranlafst hat, dasselbe noch einmal gründlich durchzuprüfen und genauere Angaben über die Ausführung der Methode zu machen. Aus den erneuten Verss. ergiebt sich, dafs nach der Inversionsmethode das direkt nicht extrahierbare Rohfett in verschiedenen Arten von Roggenbrot völlig ausgezogen wird, und zwar leichter bei feinem als bei grobem Brot. Während des Backprozesses ändert sich natürlich im allgemeinen die Menge des Ätherextraktes, doch ist bei feinem u. grobem Roggenbrot der bei 100° gewonnene Auszug fast derselbe, wie bei dem entsprechenden Mehle, Brot u. Mehl als wasserfrei berechnet. Ebenso wie Brot läfst sich auch grobes Mehl nicht durch direkte Ätherextraktion von Fett befreien. Dagegen führt feines Zerreiben des Mehles, sowie die Invertierung zum Ziele. Wahrscheinlich sind auch die Resultate, welche man bei der üblichen Fettbestimmung in Kleien erhält, zu niedrig. (Z. angew. Ch. 1894. 199—202. 1/4. ALNARP's chem. Lab.) MEYER.

E. Schulze, *Zur quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate.* Rohrzucker, Milchzucker und Stärkemehl werden quantitativ bestimmt, wenn man sie mit verd. Mineralsäure kocht und die hierbei entstandene Glucose mit FEHLING'scher Lösung titriert oder gewichtsanalytisch bestimmt. Dieses Verf. giebt jedoch nur unter ganz bestimmten Bedingungen gute Resultate und bietet grofse Schwierigkeiten, wenn Gemenge von Kohlehydraten vorliegen, weil die Umwandlung der Glucose, die Inversion, selbst unter gleichen Versuchsbedingungen nicht gleich schnell vor sich geht, u. weil die mit der Inversion verbundene Spaltung der Di- und Polysaccharide nicht glatt verläuft, indem in geringem Mafse eine entgegengesetzte Wirkung, die Reversion, eintritt. Diese besteht darin, dafs Glucosemoleküle sich unter Wasseraustritt zu komplexen Körpern vereinigen, die den Disacchariden oder Dextrinen gleichen. Besonders grofs ist die Reversionsgeschwindigkeit des Fruchtzuckers. Ferner werden beim längeren Erhitzen mit verd. Mineralsäuren die Glucosen unter Bildung von Huminsubstanzen und sauren Spaltungsprodd., wie Lävulinsäure, Ameisensäure etc., nach und nach zersetzt, besonders rasch der Fruchtzucker, viel weniger der Traubenzucker. Endlich sind zur Reduktion einer bestimmten Quantität FEHLING'scher Lsg. ungleiche Mengen der verschiedenen Glucosen erforderlich. Giebt ein invertierbares Kohlehydrat bei der Umwandlung nur Traubenzucker, so wird die Bestimmung quantitativ verlaufen. Liefert es jedoch Fruchtzucker allein oder mit anderer Glucose gemengt,

so ist die Bestimmung quantitativ überhaupt nicht möglich. Annähernde Werte werden erhalten, wenn man das zu untersuchende Pflanzenextrakt und ein diesem entsprechendes, reines Kohlehydrat unter genau gleichen Bedingungen invertiert und mit FEHLING'scher Lsg. titriert. Aus der Vergleichung beider Resultate kann der Gehalt des Pflanzenextraktes an Kohlehydrat berechnet werden. Wenn in der Pflanzenanalyse zuweilen dieses Verf. angewendet wird, so darf nicht vergessen werden, daſs die erhaltenen Zahlen im günstigsten Falle nur annähernd richtig sind. (Chem.-Ztg. **18**. 527—28. 11/4.) MUHLERT.

C. C. Keller, *Mitteilungen über die Wertbestimmung von Drogen.* (Forts. von S. 658.) *Secale cornutum.* KOBERT nennt als wirksame Bestandteile des Mutterkorns: 1. *Ergotinsäure* (= Ergotsäure WENZELL's und Sclerotinsäure von DRAGENDORFF u. PODWYSSOTZKI). Dieselbe ist nach KOBERT ein N-haltiges Glykosid, unter dessen Zersetzungsprodukten ein physiologisch unwirksames Alkaloid auftritt. — 2. *Sphacelinsäure*, ein saures Harz, die Ursache der typhösen u. brandigen Mutterkornvergiftung. — 3. *Pikrosklerotin*, von DRAGENDORFF und PODWYSSOTZKI entdeckt und von BLUMBERG bestätigt. — 4. *Cornutin*, von KOBERT entdeckt; der alleinige Träger der medizinischen Mutterkornwirkung. TANRET stellte ein Mutterkornalkaloid dar, das er Ergotinin nannte, u. welches von KOBERT als physiologisch indifferent bezeichnet wurde, was TANRET und viele Ärzte bestritten. KOBERT's Angaben über Cornutin blieben lückenhaft, da es ihm an ausreichendem Material mangelte. Jedenfalls war aber durch die neueren Unterss. bewiesen worden, daſs der Träger der Wirkung des Mutterkornes ein Alkaloid ist.

Vf. suchte sein Alkaloidbestimmungsverf. bei Mutterkorn anzuwenden. Da jedoch Mutterkorn 18,3—39,6% Öl enthält — übrigens ein einheitliches Öl —, und auch Alkaloid mit in den Ätherauszug der Droge übergeht, so wählte Vf. zur Fettextration PAe., der nur äuſserst geringe Spuren Alkaloid aufnimmt. — Ausführung: 25 g trockenes Mutterkornpulver (Sieb V d. Ph. G. III) bringt man in einen kleinen Perkolator (Extraktionsrohr), drückt es leicht ein, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und erschöpft mit PAe. Das ölfreie, bei gelinder Wärme getrocknete Pulver wird in ein 250 ccm-Medizinglas gegeben, mit 100 g Ä. und nach 10 Minuten mit Magnesiamilch (1 g MgO und 20 ccm W.) versetzt und anhaltend geschüttelt, worauf sich das Mutterkorn zusammenballt, und die Lsg. klar wird. Das Umschütteln wird während 1/2 Stunde häufig wiederholt. 80 g der äther. Lsg. werden abgegossen in einen Scheidetrichter und hier dreimal mit 0,5%ig. HCl, nämlich mit 25, 15 u. 10 ccm, eventuell noch ein 4. Mal mit 10 ccm ausgeschüttelt, bis die letzte Menge der HCl mit MAYER's Reagens keine Trübung mehr giebt. Der schwach getrübte, eventuell filtrierte salzsaure Auszug wird mit dem gleichen Vol. Ä. und überschüssigem NH_3 geschüttelt, bis alles Alkaloid ausgeäthert ist, der Ä. verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. — Das Mutterkornalkaloid wird auf diese Weise weiſs oder nur wenig gelblich und deutlich krystallisiert erhalten. Es ist in PAe. völlig unl. In saurer alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme verdunstet, wird das Alkaloid partiell unter Abscheidung harziger, bitter schmeckender Massen zers. Die wss. Lsg. des Rückstandes enthält zwar noch unzers. Alkaloid, schmeckt aber stark bitter. Es ist dies das vermeintliche Pikrosklerotin, das bisher ebensowenig wie KOBERT's Cornutin rein erhalten worden ist. Schüttelt man eine schwach saure oder alkal. wss. Lsg., die Ergotinin und Cornutin enthält, nach KOBERT mit Ä. aus, so soll nur Ergotinin gelöst werden, erst durch Schütteln der von Ergotinin freien Lösung mit Essigäther oder Chlf. soll Cornutin gel. werden. Vf. bestreitet dies: aus sauer Alkaloidlsg. werde durch Ä. nur sehr wenig Alkaloid entzogen, aus alkal. Lsg. dagegen alles Alkaloid. Nur bei alkaloidreichen Lsgg. ist das Ausschütteln mit Ä. aus alkal. Lsg. schwierig, da das Alkaloid swl. in Ä. ist.

Gießt man eine konz. Essigsäurelsg. des Alkaloids in viel absoluten Ä., so scheidet sich eine Fl. desselben aus, indes der Nd. zeigt die nämlichen charakteristischen Rkk. wie das Alkaloid der Lsg. Es liegt im Mutterkorn nur ein einziges Alkaloid vor. Das krystallisierte Alkaloid ist schwer l. in Ä., ll. in Chlf. und A., unl. in W. u. PAe. Die verd. alkoh. Lsg. fluoresziert stark bläulich violett, namentlich nach dem Ansäuern. Die Lsgg. bleiben auch bei wochenlangem Stehen farblos und behalten ihre Fluoreszenz. Die mit W. bis zur starken Trübung versetzte alkoh. Lsg. schmeckt nur leicht bitter u. reagiert schwach alkal. Durch Zusatz von Säuren zu der mit Ä. verd. Chloroformlsg. des Alkaloids erhält man neutrale, lichtempfindliche, aber nicht hygroskopische Salze. (Schluß folgt.) (Schw. Wchschr. Pharm. **32**. 121—26. Zürich.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Mitteilungen über die Wertbestimmungen von Drogen* (Schluß vom vor. Ref.). *Cornutin.* Die neutralen Salze, weiße Pulver, sind in W. ziemlich ll., dagegen swl. in verd. Säuren, so daß eine nicht zu verd. Lsg. des Hydrochlorids auf Zusatz von HCl sofort getrübt und gefällt wird. Aus neutraler oder schwach saurer Lsg. läßt sich Cornutin, besonders bei 50°, leicht durch Chlf. ausschütteln. Durch alle bekannten Alkaloidreagenzien wird es aus neutraler oder schwach saurer Lsg. gefällt. Die Angabe KOBERT's, daß Cornutin aus durch $Ba(OH)_2$ alk. gemachter Lsg. durch $HgCl_2$ gefällt werde, fand Vf. nicht bestätigt. Cornutin liefert mit konz. H_2SO_4 eine schöne und prägnante Farbenrk. Zuerst l. es sich mit hellgelblicher Farbe. Nach einigen Stunden nimmt die Lsg. eine beständige, erst nach Tagen verblassende, violettblaue Färbung an. Diese Rk. ist von TANRET für das Ergotinin, von BLUMBERG für das Pikrosklerotin, nicht aber für Cornutin von KOBERT angegeben worden. Die Lsg. von Cornutin in konz. H_2SO_4 nimmt auf Zusatz eines Tröpfchens $FeCl_3$ eine orangerote Färbung an, die bald in ein tieferes Rot übergeht, während sich die Randzone bläulich bis bläulichgrün färbt. Die Rk. ist äußerst charakteristisch für das Mutterkornalkaloid.

Sechs verschiedene Handelssorten von Secale cornutum ergaben 0,095—0,245% Alkaloid; die russische Droge war die alkaloidreichste, die schweizerische die alkaloidärmste. Altes Mutterkorn liefert beim Entfetten, worauf schon KOSTER hinwies, ein auffallend dunkelbraunes Perkolat, das ein Fett von butterähnlicher Konsistenz hinterließ. Ein 2 Jahre altes Mutterkorn enthielt noch 0,105% Alkaloid. Dieses Alkaloid nahm beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 sofort eine dunkelblaugrüne bis indigblaue Färbung an, die über Moosgrün und Hellgelb schließlich in beständiges Violettblau überging. — Nach den Unterss. Vfs. enthält Secale cornutum nur ein Alkaloid. Pikrosklerotin, Ergotinin und Cornutin sind miteinander identisch. Das Alkaloid ist entgegen der bisherigen Annahme ziemlich beständig u. läßt sich im unzerkleinerten und richtig aufbewahrten Mutterkorn mindestens 1 Jahr lang unverändert erhalten. Eine Kontrolle des Alkaloidgehalts im Secale cornutum hält Vf. für sehr wünschenswert. Für das Alkaloid möchte Vf. den Namen Cornutin aus praktischen Gründen beibehalten. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **32**. 133—36. Zürich.) HEFELMANN.

Heinrich Brunner, *Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Kaffeïn.* Zur Richtigstellung u. Wahrung von Prioritätsansprüchen weist Vf. darauf hin, daß er im Verein mit HEINRICH LEINS die Möglichkeit der Trennung von Theobromin und Kaffeïn mittels der Ag-Verbb. bereits im Vorjahre bewiesen habe (**33**. I. 802), und daß HEINR. LEINS die Verwertbarkeit der Methode u. über verschiedene Derivate beider Körper eine ausführliche Unters. verfaßt habe, die von der Fakultät Lausanne bereits im Sommer 1883 angenommen worden sei. WILLIAM E. KUNZE (S. 398) hat daher genanntes Verf. fälschlich als das seinige bezeichnet. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **32**. 126—27. [März.] Lausanne.) HEFELMANN.

Karl Amthor, *Über Bestimmung des Rohrzuckers in Bierwürzen.* J. JAIS'

Verf. (**93**. II. 893) wird abfällig kritisiert. Der erste Fehler der Methode beruht darin, daſs JAIS vor dem Invertieren zur Maltosebestimmung 4, nach dem Invertieren zur Bestimmung von Maltose + Invertzucker bloſs 2 Minuten kocht, während sich die Reduktionstabellen für Maltose auf eine Kochdauer von 4 Minuten beziehen, bei der man höhere Werte erhält. Der zweite Fehler besteht darin, daſs verd. HCl auch andere Würzebestandteile, die nicht Rohrzucker sind, angreift. Hiernach erscheint es erklärlich, daſs JAIS im Jungbier und sogar im fertigen Lagerbier Rohrzucker gefunden hat. Endlich erhöht HCl die Reduktionskraft von Würzebestandteilen, die nicht Rohrzucker sind. Rohrzucker kann sich höchstens in Spuren im Jung- u. Lagerbier vorfinden. (Ztschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hygiene **8**. 80—81. Straſsburg i. E. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Karl Amthor, *Zur Untersuchung der Biertreber*. C. J. LINTNER u. DÜLL fanden (**91**. II. 732), daſs das M. MÄRCKER'sche Verf. zur Best. des Stärkegehaltes der Cerealien wegen Ggw. des Galaktoxylans, eines in W. l. Gummis, zu hohe Resultate liefert, Ganz absurde Werte ergiebt genanntes Verf. bei Bestimmung des Stärkegehaltes der Biertreber, welche relativ viel Gummi enthalten. Im Durchschnitt fand Vf. in frischen Biertrebern aus dem Reduktionsvermögen des nach MÄRCKER verzuckerten Filtrats 3,942%, aus der Alkoholbestimmung des vergorenen verzuckerten Filtrats 1,101% Stärke. Nimmt man an, daſs die frischen Treber 75% W. enthalten, so berechnet sich der Gehalt der Trockensubstanz an wirklicher Stärke zu 4%. Das Gerstengummi verzuckert sich weit schwerer als Stärke: erst beim dritten Auskochen im SOXHLET'schen Dampftopf trat kaum noch eine Gummirk. mit Phloroglucin u. HCl oder mit Orcin und HCl auf. Zum Nachweis von wenig Gummi neben viel Zucker und anderen Stoffen stellt man das mit dem Reagens beschickte Glas beiseite, bis sich ein Nd. abgesetzt hat, der den Farbstoff enthält. Man filtriert, wäscht mit W. die anderen braunen Substanzen aus und bringt A. auf das Filter, in dem sich der rote, bezw. blaue Farbstoff äuſserst leicht löst. Die Färbungen sind sehr unbeständig. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **8**. 72—73. Straſsburg i. E. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Frank Tate, *Methoden für die Rektifikation der Schwefelsäure*. Der Vf. beschreibt die für die Konzentration von H_2SO_4 vorgeschlagenen u. angewandten Systeme und macht Angaben über die Vorzüge, Kosten und Abnutzung jeder Anlage und über die erreichte Konzentration u. Beschaffenheit der Säure. Die Mitteilungen beziehen sich auf Systeme mit Anwendung von Platin, von goldplattiertem Platin, von Glas- und Porzellangefäſsen bei intermittierendem und bei kontinuierlichem Betrieb, von Gefäſsen aus unbedecktem und aus emailliertem Eisen und auf das KESSLER'sche System der Konzentrierung der Säure durch h. Luft. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 206 bis 211. Liverpool. Section. [7/3.].) BODLÄNDER.

F. Bale, *Die technische Darstellung von Chlor nach dem Ammoniaksodaprozeſs*. Alle bisherigen Methoden zur Gewinnung von Chlor aus dem bei der Ammoniaksodafabrikation fallenden Chlorammonium haben kein genügend konz. Chlorgas geliefert, wie es für die Darst. von Chlorkalk erfordert wird. Der Vf. führt das Chlorammonium zuerst in HCl über, indem er das pulverförmige Chlorammonium mit Magnesia mischt und erhitzt. Hierbei entsteht $MgCl_2$ nach der Gleichung:

$$MgO + 2NH_4Cl = MgCl_2 + H_2O + 2NH_3.$$

Das gasförmige Ammoniak geht in den Betrieb zurück. Das Chlormagnesium wird durch überhitzten Dampf nach der Gleichung zerlegt:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Man erhält so einen kontinuierlichen Strom von HCl-Gas, das man entweder nach der üblichen Methode auf technische Salzsäure verarbeitet oder, was für die Gewinnung von Chlor besser ist, in einem dem Glover ähnlichen Turm durch konz. H_2SO_4 trocknet. Man erhitzt dann das Gas auf etwa 550° und führt es in einen DEACON-Ofen, in welchem sich Superoxyde in Pulverform oder in Ziegelform befinden. Hierbei wird ein Drittel des gesamten Chlors in reinem konz. Zustande nach der Gleichung erhalten:

$$M_2O_3 + 6HCl = 2MCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Der Rest des Chlors wird gewonnen, indem man trockene, heifse Luft über die Chloride leitet und so nach der Gleichung:

$$2MCl_2 + 3O = M_2O_3 + 2Cl_2.$$

ein Gas mit 15—20% Cl erhält, welches, mit dem zuerst gewonnenen Chlor vermischt, eine für die Bereitung von Chlorkalk genügende Konzentration besitzt. Von Wichtigkeit ist es, dafs die Luft und die Oxyde und Chloride stark erhitzt und genügend getrocknet sind, weil sonst HCl entsteht. Zur Zerlegung des Salmiaks darf nicht Manganoxyd oder ein ähnliches Sesquioxyd angewandt werden, weil dasselbe beim Erhitzen mit Salmiak Chlor entwickelt, und dadurch Ammoniak unter Abscheidung von Stickstoff zersetzt. Dioxyde, wie MnO_2, zerstören bei analoger Behandlung kein Ammoniak. Die Apparate zur Zerlegung des Salmiaks und zur Gewinnung von HCl-Gas und von Cl werden beschrieben u. gezeichnet. (J. Soc. Chem Ind. **13**. 200—3. London Section. [5/3.].) BODLÄNDER.

Julius Thilo, *Die Fabrikation und Kompression des Stickstoffoxyduls*. In der einzigen deutschen Fabrik, die Stickstoffoxydul erzeugt, geschieht dies durch Erhitzen von Ammoniumnitrat: $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$. In einer gufseisernen Retorte von 30 l Inhalt mit langem, schmalem Halse werden 16—18 kg fast absolut reines NH_4NO_3 erhitzt. Die Retorte ist durch Gummistopfen und Glasröhren mit drei Waschflaschen in Verb., von denen die erste W., die zweite eine Lsg. von Eisenvitriol, um die nitrosen Dämpfe, die dritte Natronlauge enthält, um Cl u. Cl-Verbb. zurückzuhalten. Danach geht das Gas durch eine grofse, leere Flasche, die mit Eis gekühlt ist, um den mitgerissenen Wasserdampf zu kondensieren, und gelangt hierauf in den Gasometer. Um nun das N_2O zu verflüssigen, werden zwei Kompressionspumpen, die bis 16 Atm. Druck arbeiten, in Bewegung gesetzt, welche das Gas aus dem Gasometer ziehen, und in ein 6 l fassendes, auf 250 Atm. geprüftes Rohr drücken, welches von einem Kupfermantel mit Ein- und Ausströmungsrohr umgeben ist. In diesen Mantel tritt die Kühlflüssigkeit (Flüssigkeit PICTET), die aus SO_2 und etwas CO_2 besteht. Zwischen dem Gasometer und dem Saugcylinder geht das N_2O durch einen ähnlichen Refrigerator und giebt dort bei —20° die letzten Reste von Feuchtigkeit ab. In dem inneren, N_2O enthaltenden Rohre wird nun durch die Kälteflüssigkeit eine Temperatur von —60 bis —70° erzielt. Bei dieser Temperatur genügt ein Druck von 12—14 Atm., um das Gas zu verflüssigen. Die Ausbeute beträgt 85—95% der theoretischen. Das fl. N_2O wird nunmehr in Stahlflaschen, die den Kohlensäureflaschen gleichen, und die mit dem Kompressionsrohre verbunden werden, eingefüllt. Sie sind in einem Refrigerator, der ebenfalls mit $SO_2 + CO_2$ gekühlt ist, an einer Hängewage angebracht. In die Flasche, die evakuiert ist, wird ein wenig N_2O eingelassen und durch das Verbindungsrohr nach dem Gasometer zurückgesendet, dadurch ist sie genügend kalt geworden, um die ganze Menge flüssiges N_2O schlucken zu können. Die Hängewage zeigt die Gewichtszunahme an, und die Maximalfüllung ist erreicht, wenn die Flasche 8 kg enthält. (Chem.-Ztg. **18**. 532. 11/4.) MUHLERT.

E. Nölting, *Notiz über Abrastol* (vgl. **93**. II. 1108). Unter dem Namen Abrastol

wird seit einiger Zeit β-naphtolschwefelsaurer Kalk, $(C_{10}H_7OSO_3)_2Ca + 3H_2O$, zum Konservieren des Weines angewandt. In der öffentlichen Meinung hat sich jüngst eine lebhafte Agitation gegen dies Mittel erhoben, welche sogar dazu führte, in Frankreich ein offizielles Verbot desselben anzustreben. Da von dem an sich schon sehr unschuldigen Mittel nur 1 dg pro 1 l dem Weine zugesetzt werden, ist eine gesundheitsschädliche Wirkung vollkommen ausgeschlossen, auch wenn man annimmt, dafs das Abrastol durch den Weinstein teilweisen oder gänzlichen Zerfall in β-Naphtol und schwefelsaures Kali erleidet. Die Quantitäten an schwefelsaurem Kali, welche durch das Gipsen im Weine erzeugt werden, sind erheblich gröfser, und sollte der Staat mit Rücksicht hierauf den Gebrauch des Abrastols eher anempfehlen als verdammen. (Mon. scient. [4.] **8**. 257—58. April.) MUHLERT.

L. Surre, *Die Konservierung der Weine durch Natriumfluorsilikat.* Es wird in Frankreich zum Konservieren u. besonders zum Aufhellen trübe gewordener Weine Natriumfluorsilikat in den Handel gebracht. Über die physiologische Wirkung dieser Substanz scheint bisher nichts bekannt zu sein. (Mon. scient. [4.] **8**. 258. April.) MUHLERT.

A. Schnell, *Untersuchungen über 1892er Weifsweine des preufsischen Mosel- u. Saargebiets.* Schon KULISCH hat die Erfahrung gemacht, dafs ein grofser Teil der von ihm untersuchten 1892er Weine keineswegs den Minimalgehalt an Mineralstoffen enthielten, den die Ausführungsbestimmungen zum Gesetz betr. den Verkehr mit Wein vom 20. April 1892 als untere Grenze normiert haben. Speziell bei den Moselweinen entsprachen 62% nicht dieser Anforderung. Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse hat Vf. mit Unterstützung der kgl. Regierung zu Trier 30 garantiert naturreine Moselweine aus drei verschiedenen Gebieten (Saar, Obermosel, Mittelmosel) direkt von den Winzern bezogen und vollständig analysiert. Betrachtet man die Proben aus jedem der drei unter sich durchaus verschiedenen Produktionsgebieten gesondert, so ergiebt sich für die Aschenbestandteile, dafs bei den Mittelmoselweinen 7 von 17 (also 41%) die gesetzliche Grenze von 0,14 g in 100 ccm nicht erreichen. Unter solchen Verhältnissen würde allerdings die strikte Durchführung der vom Bundesrat gestellten Forderung für den gesamten Weinbau der Mosel eine unerträgliche Härte sein, zumal auch die für Extrakt und Extraktrest festgesetzten Normen die Mosel anderen Gegenden gegenüber in Nachteil setzen. Vf. steht überhaupt der Zweckmäfsigkeit derartiger Grenzzahlen sehr skeptisch gegenüber, u. man mufs ihm ohne weiteres zugeben, dafs dieselben thatsächlich an Wert aufserordentlich verlieren, wenn sie nicht individuell für die einzelnen Produktionsgebiete, sondern, wie es jetzt der Fall ist, für die heterogensten Produkte: Baden, Elsafs, Mosel, Pfalz, Rheingau, Schlesien und Thüringen Geltung haben. Wahrscheinlich wird aber eine derartige Individualisierung wegen der allzugrofsen Mannigfaltigkeit der in Betracht kommenden Gebiete unmöglich sein. SCHNELL stellt deshalb den Vorschlag zur Diskussion, für die Beurteilung u. Begutachtung von Weinen an Stelle der Minimalgrenzen für Extrakt und Mineralstoffe solche für die Gesamtsäure oder die fixe Säure und die Phosphorsäure aufzustellen, und zwar auf Grund der im allgemeinen gültigen Thatsache, dafs das Mengenverhältnis dieser beiden Bestandteile annähernd umgekehrt proportional ist. Das niedrige Ergebnis der Aschebestimmungen ist ohne Zweifel durch den Mangel an Kali bedingt. Auffällig ist, dafs die auf dolomitischem Kalkboden gewachsenen Obermoseler gerade für Kalk beträchtlich niedere Werte ergeben haben, als die vom Schieferboden stammenden Saar- und Mittelmoselweine; es hängt diese Thatsache wohl mit den ebenfalls unverhältnismäfsig niedrigen Zahlen für die freie Weinsäure zusammen, deren gröfster Teil wahrscheinlich an Kalk gebunden mit der Hefe ausfiel. Bemerkenswert ist der verhältnismäfsig hohe Durchschnittsextraktgehalt der Saarweine, welcher hauptsächlich durch die Höhe des Glyceringehaltes

verursacht wird, welcher das mittlere Verhältnis von 10 : 100 A. nicht unbeträchtlich überschreitet. Nach den Erfahrungen des Vfs. bei seinen Studien über reingezüchtete Hefen und ihre Gärwirkung darf man diese Erscheinung einer spezifischen Wirkungsweise der Saarhefen zuschreiben. (Z. angew. Ch. 1894. 209—15. 1/4. Trier. Chem. Untersuchungsstat.) MEYER.

M. Hayduck, *Hopfengerbstoff.* Mit der Reindarstellung des Hopfengerbstoffs u. einer Unters. seiner Eigenschaften hat sich zuerst ETTI (**76**. 261) eingehend beschäftigt. Vf. hat bei seiner Darst. ebenfalls das ETTI'sche Verf. angewandt. Der Hopfengerbstoff wurde als hellbraunes, amorphes Pulver erhalten. Eisenchlorid erzeugt in der Lsg. des Gerbstoffes eine intensiv grüne Färbung, ohne daſs ein Nd. entsteht. Die Rk. ist äuſserst empfindlich und läſst schon geringe Spuren Hopfengerbstoff deutlich erkennen. Der Gerbstoff fällt Eiweiſslsg. nach ETTI, jedoch nicht Leimlsg., auch soll er durch tierische Haut nicht gefällt werden. Diese letzte Angabe ist jedoch nicht richtig, die Verss. des Vfs haben gezeigt, daſs Hopfengerbstoff durch tierische Haut aus seiner Lsg. abgeschieden werden kann. Das Phlobaphen des Hopfengerbstoffes ist zum Teil unl., zum Teil l., praktisch ist dasselbe ohne Bedeutung. Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes im Hopfen ist die durch von SCHRÖDER verbesserte LÖWENTHAL'sche Methode die geeignetste.

Die Thatsache, daſs die Eiweiſsstoffe durch den Gerbstoff des Hopfens ausgeschieden werden, ist für die Herstellung eines haltbaren Bieres von der gröſsten Bedeutung. Dadurch, daſs die leicht zersetzbaren, zu schädlichen Gärungen Veranlassung gebenden Eiweiſsstoffe aus dem Biere, wenigstens zum gröſseren Teile durch den Hopfengerbstoff entfernt werden, wird dieser zu einem sehr wirksamen indirekten Konservierungsmittel. Eine direkt konservierende Wirkung besitzt aber der Hopfengerbstoff nicht. Durch eine Lsg. von Hopfengerbstoff wird die Milchsäuregärung nicht gehindert. Ebensowenig wirksam ist in dieser Hinsicht ein wss. Auszug von Hopfen, dem durch Ä. vorher die bitteren Harze entzogen sind, der aber den in Ä. unl. Gerbstoff gelöst enthält. Von den Bestandteilen des Hopfens haben nur die bitteren Harze eine schädigende Wirkung auf die Milchsäuregärung und andere Spaltpilzgärungen, nicht der Gerbstoff des Hopfens. (Wchschr. Brau. **11**. 409—15. 6/4.) SACHSSE.

George S. Cox, *Obstweinessig.* Der Vf. teilt einige Analysen von Obstweinessig aus Wisconsin mit. Der Gehalt an Essigsäure beträgt 2,28—8,40%, an Trockensubstanz 1,34—4,0%, an Asche 0,25—0,52% und das Verhältnis der Asche zur Trockensubstanz variiert von 6,50—38,80%. Der durchschnittliche Aschengehalt beträgt 0,3546%. (Analyst **19**. 89—91.) BODLÄNDER.

A. H. Allen, *Notiz zu G. S. Cox' Arbeit über Obstweinessig.* Aus den Angaben von COX berechnet der Vf. das Verhältnis der Asche zu der vor der Vergärung im Obstweinmost enthaltenen Trockensubstanz nach HEHNER's Formel; hierbei werden die Variationen der einzelnen Proben weit geringer, da auf 100 Tle. ursprünglicher Trockensubstanz 1,94—5,93% Asche kommen. Nur aus dem Verhältnis der Asche zur ursprünglichen Trockensubstanz kann man auf Verfälschungen schlieſsen. (Analyst **19**. 91—92.) BODLÄNDER.

L. Liechti u. **J. J. Hummel**, *Über das Beizen von Wolle mit Chrom.* Teil III. (Forts. zu **93**. I. 907. 1098.) Beim Erhitzen von Wolle mit einer 10%ig. Lsg. von *Chromalaun* zersetzt sich der letztere, und etwa 85% des Chroms werden von der Wolle in Form eines grünen Nd. fixiert. Die Wolle enthält das Chromoxyd in Verbb. mit wechselnden Mengen SO_3; die durchschnittliche Zus. der in der mit W. ausgedrückten Wolle enthaltenen Chromverb. war $Cr_2O_3 + {}^3/_2 SO_3$. Da bei der Dissociation des Chromalauns auſser dieser Verb. freie H_2SO_4 auftreten muſste, war es wahrscheinlich, daſs dieselbe im Bade gefunden würde; dies ist aber nicht der

Fall, und es bleibt nur die Annahme, dafs neben dem stark basischen Chromsalz freie Schwefelsäure von der Wolle gebunden wird. Beim Färben mit Alizarin und anderen Farbstoffen zeigte die so gebeizte Wolle eine sehr ungleichmäfsige Färbung, während Wolle, die mit Chromtrioxydverbb. gebeizt wurde, sich ganz gleichmäfsig färben läfst. Wurde die Wolle mit konzentrierteren Lsgg. von Chromalaun gekocht, so hatten die von der Wolle aufgenommenen Chromoxydverbb. einen mehr neutralen Charakter. Es wird also die Dissociation des Chromalauns bei zunehmender Konz. geringer. Trotzdem gelang es nicht, eine gleichmäfsige Färbung der in konz. Lsgg. gebeizten Wollen zu erreichen. Der Versuch, durch Anwendung eines Überschusses freier Säure die Dissociation des Chromalauns einzuschränken, und dadurch bessere Färbungen der so gebeizten Wolle zu erzielen, führte zu keinem günstigen Ergebnis. Es stellte sich bei diesen Verss. heraus, dafs Wolle freie Säure in ähnlichem Grade absorbiert, wie die bei der Dissociation von Chromalaun entstandene H_2SO_4. (Wird fortgesetzt.) (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 222—30. Yorkshire Section. Leeds. [5/3.*].)

BODLÄNDER.

Bonnet, *Neue Färbeverfahren.* 1. *Neues Verfahren für Manganbister und Anwendungen.* Die Baumwolle wird stark mit Tanninbrechweinstein auf gewöhnliche Weise gebeizt und dann 1 Minute in einer 5%igen $KMnO_4$-Lsg. liegen gelassen. Durch Behandeln mit Anilinsalz kann Anilinschwarz erzeugt werden, welches durch Nachoxydation mit Dichromat unvergrünlich gemacht wird. — Nach dem Bericht der Prüfungskommission der société industrielle de Mulhouse bietet die Methode jedoch keine praktischen Vorteile. und vor allem ist das so erzeugte Schwarz nicht schön und nicht gleichmäfsig. Bei gemischten Geweben erhält man Schwarz (auf der Baumwolle) neben Weifs (auf der Seide oder Wolle), indem eigentümlicher Weise das Tannin auf den animalischen Fasern wie eine Reserve wirkt. Bister können mit Permanganat auf Seide und Wolle dagegen direkt erzeugt werden und mit Hilfe derselben dann auch Anilinschwarz. 2. *Bleibister und ihre Anwendung für Chromgelb.* Der Stoff, hier nur Baumwolle, wird durch eine alkal. Lsg. von Natriumplumbat (Lsg. von PbO_2 in Natronlauge) oder besser noch Natriumplumbit (Lsg. von Bleiglätte in Natronlauge) gezogen u. durch Spülen mit W. der Bister entwickelt. Um Chromgelb zu färben, mufs das so präparierte Gewebe mehrere Stunden in einer Dichromatlsg. liegen. Durch Behandeln mit Schwefelnatrium kann aus dem Bister Schwarz erzeugt werden, welches jedoch nicht sehr ausgiebig sein soll. Auch kann mit Hilfe des Bisters Anilinschwarz hervorgebracht werden. Grofses praktisches Interesse scheinen diese neuen Verff. nicht zu haben. (Bull. soc. ind. de Mulhouse **64**. 83—99. Februar.)

MUHLERT.

E. J. Mills und **Walter Macfarlane**, *Notizen über die Oxydation von Anilin.* Technisches Anilinöl wurde mit wechselnden Mengen *Quecksilbernitrat* 40 Minuten digeriert, und der bei der Rk. auftretende Stickstoff wurde gesammelt, wobei die — ziemlich willkürliche — Annahme gemacht wurde, dafs das Gas ein Mafs der Rk. sei. Die Vff. glauben, dafs die Oxydation unter Zersetzung des Quecksilbernitrats nach der Rk. vor sich gehe:

$$HgN_2O_6 = Hg + O_2 + N_2O_4,$$

u. dafs das Stickstoffsuperoxyd einen Teil des Anilins unter Wasserbildung diazotiere, und dafs der Diazokörper in Stickstoff und Phenol zerfalle. Ist x die Menge des auf 20 ccm Anilin angewandten Merkurinitrats in Grammen, so ist die Menge des dabei entwickelten Stickstoffs in reduzierten Kubikzentimetern $y = \frac{157\,x}{1 + 0{,}75\,x}$. Von $x = 3{,}31$ g Nitrat an bewirkt eine Vermehrung des Nitrats eine Verminderung der Stickstoffbildung. Die Oxydation von Anilin durch *Quecksilberoxyd* wurde kolori-

metrisch verfolgt. Der Fortschritt der Farbbildung bei Vermehrung des Oxyds läfst sich durch eine Kurve ähnlicher Gestalt ausdrücken, und bei einem Überschufs an Quecksilberoxyd über das Verhältnis $1HgO : 3C_6H_5 . NH_2$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Oxyd wieder ab. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 237 bis 238. Scottish Section. Glasgow. [6/3.].) BODLÄNDER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Die **Manufacture Lyonnaise** bringen ein neues *Diaminschwarz M. L.* in den Handel, von mehr grünlicher Nuance als die alten Diaminschwarz. Dasselbe wird auf Baumwolle mit Glaubersalz und Soda, auf Wolle mit etwas Essigs. aufgefärbt. Es kann auch auf der Faser weiter diazotiert und mit Naphtol oder Aminen kombiniert werden, doch nimmt die Intensität der Nuance dadurch nicht so sehr zu. *Diamin-Cachou* wird auf der Faser diazotiert und dann mit Soda oder auch gleichzeitig mit phenolartigen Entwicklern behandelt. Man erhält damit sehr tiefe, licht- u. chlorechte, dagegen etwas weniger waschechte Töne. Es kann leicht mit anderen Diaminfarben nuanciert werden. *Neu-Phosphin G* von etwas grünerer Nuance wie das alte Phosphin hat besonders für die Lederfärberei Interesse. Das *Diamin-Braun M* ist lichtechter als die bisher bekannten Direktbrauns. *Columbia-Schwarz* und *Columbia-Grün* sind zwei neue substantive Azofarbstoffe der **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**. Ersteres soll jedoch nicht so lichtecht sein als Diaminschwarz. Das Grün ist sehr säureecht und egalisiert gut. *Diphenblau R*, ein Azinfarbstoff, giebt auf tannierter Baumwolle ein reines und sattes Marineblau, sehr seifen- und säureecht. Azo-Cardinal G ist ein saurer, gut egalisierender Wollfarbstoff. Der *Croceïn-Scharlach 10 B* der **Farbenfabriken Bayer & Co.** zeichnet sich durch seine blaustichige Nuance aus. Färbt auch auf mit Alaun gebeizter Baumwolle. *Diazo-Bordeaux* giebt, wie Primulin, direkt gefärbt ein Gelb, auf der Faser diazotiert und mit Entwickler A kombiniert ein rotes, walk-, wasch- u. säureechtes Bordeaux. Für das früher (**93**. II. 1115) bereits besprochene *Brillant-Alizarinblau G* giebt die Firma eine verbesserte Färbevorschrift. Man chromt mit $2^1/_2$% Dichromat, entfernt in dem Färbebad den Kalk zuerst durch Aufkochen unter Zusatz von Glaubersalz, giebt den Farbstoff in das siedende Bad, führt die gechromte Wolle ein und setzt nach $^1/_2$ Stunde 2% Essigs. zu. Für Anilinschwarz empfiehlt die Firma flufssaures Anilin, welches die Faser weniger angreift als salzsaures. Die Entwickelung des Anilinschwarz mittels dieses Präparates erfolgt nach bekannten Methoden. *Anthracen-Cachou G* der Firma **Kern** und **Sandoz** (dargestellt durch Kondensation von Gallussäure mit α-Nitroso-β-naphtol) giebt auf gechromter Wolle zu 2% ein Braungelb, zu 4% ein Braunschwarz, sehr wasch-, walk- und lichtecht. Neue schwarze Disazofarbstoffe derselben Fabrik, erhalten durch Kuppelung diazotierter Nitroamidoazoverbb. mit Naphtolen, Mono- und Disulfoss. derselben, Amidonaphtolen und Dioxynaphtalinen, zeichnen sich durch ihr starkes Färbevermögen aus, welches in der Anwesenheit der Nitrogruppe seinen Grund zu haben scheint. Die Färbungen sind licht-, wasch- u. walkecht. (Mon. scient. [4.] **8**. I. 251—56. April.) MUHLERT.

Becker, *Über amerikanisches und russisches Petroleum.* Ohne hier auf den historischen Teil dieses interessanten Vortrages eingehen zu können, welcher den Konkurrenzkampf des amerikanischen und russischen Petroleums in anschaulichster Weise schildert, seien nur ganz kurz die Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung von russischem (Nobel) und amerikanischem Leuchtöl angeführt: Obwohl sich das amerikanische Petroleum weniger vollkommenen Lampensystemen leichter anpafst, als das Nobel-Petroleum, so ist doch der durchweg gleichmäfsigere und (besonders auf dem für beide Petroleumsorten vorteilhaftesten Patent-Reform-Kosmos-Brenner) auch sparsamere Brand des russischen Öles dazu angethan, diesem den Vorzug zu sichern. Die Schwankungen in der Lichtstärke wiederholen sich bei dem amerikani-

schen Petroleum viel öfter, als bei dem Nobel-Petroleum. Auch der Unterschied zwischen den beobachteten höchsten und niedrigsten Lichtstärken fällt sehr zu Ungunsten des amerikanischen Petroleums aus. Das russische Öl enthielt 3% an leichtflüchtigen (unter 150° sd.) Teilen weniger als das amerikanische, während die zwischen 150—250° siedenden, für gewöhnlich als gutes Leuchtöl zu bezeichnendem Teile beim Nobel-Petroleum 70,5 Vol.-% betragen gegenüber 50 Vol.-% beim amerikanischen. Zersetzungen zeigten sich bei letzterem bereits bei 250, bei ersterem erst bei 280 bis 285°. Auch das Verhalten der Öle gegenüber Schwefelsäure ließ erkennen, daß das NOBEL'sche Petroleum einer sorgfältigeren Raffinierung unterworfen worden war, als das amerikanische Petroleum. (Z. angew. Ch. 1894. 216—21. 1/4. Vortrag, gehalten im Bezirksverein Frankfurt a. M. d. D. Ges. f. angew. Chem.) MEYER.

Richard Kissling, *Ein eigenartiger Fall von Selbstentzündung.* In dem Destillationskessel einer Mineralölraffinerie trat nach Beendigung der Dest., als mit dem Ausdämpfen begonnen werden sollte, eine Selbstentzündung des an den Wandungen des Domes abgesetzten Destillationsschlammes ein, die einen Tage lang andauernden Verglimmungsprozeß zur Folge hatte. Die Unters. verschiedener dem Dome entnommener Schlammproben ergab, daß dieselben sich nur durch ihren Gehalt an Mineralöl und Paraffin unterschieden. Nach dem Extrahieren dieser Stoffe mit Petroläther blieb ein lockeres schwarzes Pulver zurück, welches 67% Kohle. 24% Eisen und 9% Schwefel enthielt, ein Gemisch, welches, wie besondere Verss. zeigten, zur Entflammung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur sehr geneigt ist, und zwar scheint es, daß das beigemengte Schwefeleisen die eigentliche Ursache der Selbstentzündung bildet. Keinesfalls kann letztere eintreten, solange der Schlamm mit Paraffinöl durchtränkt ist. Man darf danach annehmen, daß der Entflammungsherd sich an einer Stelle des Domes befand, an welcher die abgesetzte Schlammmasse völlig ausgetrocknet war. (Z. angew. Ch. 1894. 197—99. 1/4.) MEYER.

James F. Tocher, *Die Darstellung von Gas aus Paraffinölen und aus reinen Gliedern der Paraffin- und Terpenreihe.* Es wurden Paraffinöle, Oktan, Dekan und Terpentin bei verschiedenen Temperaturen vergast und die Zus. der Vergasungsprodd. und ihre Leuchtkraft wurde untersucht. Im allgemeinen ergab sich, daß die beste Leuchtkraft bei einer Destillationstemperatur von 800—850° erreicht wird. Weitere Folgerungen allgemeineren Interesses zieht der Vf. aus den von ihm mitgeteilten Zahlen nicht. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 231—37. Scottish Section. Glasgow. [6/3.*].) BODLÄNDER.

W. Jansen, *Über Ballistit und Cordit.* ALFRED NOBEL's *Ballistit*, ein rauchschwaches Schießpulver, zu dem vermutlich einige der vom Dreibunde und von der Schweiz gebrauchte rauchschwache Schießpulver in gewissen Beziehungen stehen, ist ein durch lösliche Nitrocellulose (Collodiumbaumwolle) verdicktes Nitroglycerin. Nach dem DRP. von 1889 würde sich Ballistit wie folgt darstellen lassen: 1 Tl. l. Nitrocellulose wird mit 7—8 Tln. Nitroglycerin bei 6—8° gemischt. Das Nitroglycerin wird im verd. Raume in die Nitrocellulose eingesogen, letztere gewogen und hierauf gepreßt oder zentrifugiert, um so viel Nitroglycerin zu entfernen, daß die M. gleiche Gewichtsteile beider Explosivstoffe enthält. Der Kuchen wird zerstückelt und darauf wie folgt „gelatiniert": Die M. wird in einen Raum oder in W. von 60—90° gebracht, darauf nach einiger Zeit durch Trocknen und Pressen mit erwärmten Walzen in Form von 1—2 mm dicken Platten gebracht, die man in Blättchen (Körner) zerschneidet. Durch Zusammenpressen mehrerer Platten bildet man dickere, aus denen man beliebige Korngrößen für rauchschwaches Ballistit-Geschützpulver darstellen kann. Durch Behandeln mit verd. Methylalkohol läßt sich dem fertigen Pulver noch Nitroglycerin entziehen, u. zur Erhöhung der Beständigkeit kann man der Mischung

zu Anfang 1—2% Diphenylamin zusetzen. Der Verbrennungsprozeſs des Ballistits soll gemäſs nachstehender Formel erfolgen:

$$10C_3H_5(ONO_2)_3 + 9C_6H_7O_2OH(O.NO_2)_2 = 58CO + 26CO_2 + 61H_2O + 48N.$$

In Wirklichkeit bleibt in der Waffe ein dünnes Häutchen als Rückstand.

Der *Cordit* von ABEL und DEWAR wird folgendermaſsen dargestellt: Unlösliche Trinitrocellulose (Schieſsbaumwolle) wird mit Nitroglycerin unter Zusatz von Aceton $3^1/_2$ Stdn. durch Kneten bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, alsdann wird 5% Vaseline zugesetzt u. wieder $3^1/_2$ Stdn. geknetet, dann die sich ergebende plastische M. in Fäden gepreſst und diese 3—9 Tage getrocknet, um das als „Amalgamator" gebrauchte Aceton verschwinden zu lassen. Schlieſslich werden die Fäden (cords, woher der Name Cordit stammt) in Stücken zerschnitten. Vaseline soll nach ODLING die Bildung von CO, statt CO_2, hervorrufen, vielleicht auch als Schmiermittel für den Lauf dienen. Über den Rückstand des Cordits wird geklagt. Bleibt das abgeschossene Gewehr ungereinigt einige Tage stehen, so bildet sich im Lauf eine harte Kruste, die nur durch ein besonderes Öl (cordite-oil) oder durch Abfeuern eines besonders eingefetteten Geschosses entfernt werden kann.

0,64 kg rauchschwaches Pulver haben dieselbe Schuſsleistung wie 1,5 kg grobkörniges Schwarzpulver. Nach ANDR. NOBEL entwickelt 1 g Cordit 688 ccm, 1 g Ballistit 615 ccm Gas; die gesamten entwickelten Kräfte beider Pulver sollen sich verhalten wie 875 : 834. Zur Vermittlung der Leg. von Nitrocellulose in Nitroglycerin können auch verwendet werden: Campher, Aceton, Essigäther etc., zur Begünstigung der Zers. oder Haltbarkeit werden gebraucht: Vaseline oder Diphenylamin, woraus sich ergiebt, daſs die Rückstandsbildung und das Rosten des Laufes besonders zu beachten sind. (DINGL. Pol. J. **292**. 19—20.) HEFELMANN.

A. Dupré, *Notiz über eine interessante, durch Natriumsuperoxyd verursachte Explosion.* Auf dem Güterschuppen einer englischen Eisenbahn explodierte während des Umladens eine Kiste, in welcher sich Natriumsuperoxyd in verzinnten Büchsen befand. Die Kiste enthielt wahrscheinlich daneben irgend eine Schwefelverbindung, vielleicht in Form einer konz. Fl., da das in dem Raume umhergeschleuderte Pulver hauptsächlich aus Natriumsulfit bestand. Man muſs annehmen, daſs durch irgend eine Erschütterung das Gefäſs mit der Fl. zerbrochen und diese mit dem in dünnen Büchsen verpacktem Natriumsuperoxyd in Berührung gekommen ist. Natriumsuperoxyd für sich giebt zwar mit W. eine heftige Rk., aber diese beschränkt sich nach angestellten Verss. nur auf die befeuchtete Stelle. Wenn man aber Gemische von Natriumsuperoxyd mit Sägespänen, Heu, Wolle, Schwefel oder selbst mit Natriumdisulfit befeuchtet, so entzünden sie sich leicht oder explodieren. Ebenso wie W., kann auch Feuer zur Verbreitung der Explosion beitragen, indem geschmolzenes Natriumsuperoxyd, organische Substanzen, über die es flieſst, schnell in Brand setzt. Es muſs deshalb das Natriumsuperoxyd in stärkeren Büchsen verpackt und von organischer Substanz ferngehalten werden. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 198—200. London. Section. [5/2.*].) BODLÄNDER.

Eckenberg und **Monten**, *Verfahren zur Trennung der im Wollfett enthaltenen Fette von verschiedenem Schmelzpunkt.* Dasselbe besteht darin, das Wollfett in verschieden hoch erwärmten Pressen auszupressen. Man operiert am besten zuerst bei 33—35° und dann bei 40—45° und erhält dadurch folgende 3 Fraktionen:

I. F. 26—35° enthält 60% Cholaïn (F. 25—29°),
II. F. 35—45° „ 60% Cholepalmin (F. 37—38°),
III. F. 45—55° „ 60% Choleserin (F. 49—55°).

I. liefert ein gutes Maschinenschmieröl, II. enthält Fettss. und dient zur Fabrikation von Kerzen u. Seife, III. hat die Konsistenz des Wachses u. kann dasselbe er-

setzen. Die Trennung der Fraktionen kann noch erleichtert werden durch Zusatz von Lösungsmitteln, sei es von flüchtigen KW-stoffen, sei es von Fetten, Ölen oder von Fettss. Emulsionen der genannten Körper können leicht erhalten werden durch Erhitzen derselben im „Emulseur" mit etwas W. auf ca. 40°. Die mit dem Cholaïn erhaltene Emulsion unterscheidet sich von der des Lanolins (F. 42—45°) durch seinen niederen F. u. seine Löslichkeit in k. A. (Mon. scient. [4.] **8**. 289. April.) MUHLERT.

J. T. Wood, *Gärung in der Lederindustrie.* Die Einw. von Mikroorganismen während der einzelnen Phasen der Lederbereitung ist teils störend, teils förderlich. Störend wirken die Mikroorganismen während des Trocknens der Häute, und ihrer Wirkung mufs durch antiseptische Mittel entgegen getreten werden. Der Vf. giebt ein mkr. Bild mehrerer bei der Trocknung auftretender Organismen. Das Einweichen der Häute vollzieht sich zuweilen nur unter Fäulnis, die erheblichen Verlust bewirkt und durch Antiseptika eingeschränkt werden mufs. Beim Kalken der Häute wird nur durch frische Kalklsg. die Einw. von Mikroorganismen behindert; sobald der Kalk eine genügende Menge Coriin aus der Haut aufgenommen hat, giebt die Fl. einen guten Nährboden ab, u. bis zu einem gewissen Grade haben die Mikroorganismen einen günstigen Einfluſs auf den Prozeſs, da sie die Einw. des Kalkes mildern und die Lockerung der Fasern in der ganzen Masse begünstigen, während frische, von Mikroorganismen freie Kalkflüssigkeit nur die Oberfläche der Haut angreift. Das Baden der Blöſse im Dünger von Hunden oder Hühnern wirkt rein chemisch durch Lsg. des Kalkes und durch gewisse von den Mikroorganismen des Düngers ausgeschiedene Fermente, namentlich Pepsin, Pankreatin u. Trypsin, die wahrscheinlich die Hautfasern lösen. Ein durch Kochen sterilisierter Dünger ist nicht ganz unwirksam, aber weit weniger wirksam als ein nicht sterilisierter Dünger. Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, künstlich ein Bad zu bereiten, welches alle günstigen Wirkungen des Düngerbades vereinigt. Betreffs der Unterss. des Vfs. über das Schwellen der Häute siehe **39**. II. 214. 1013. Beim Gerben wirken die Fäulnisbakterien auf das Tannin nicht ein und scheinen sogar dadurch einen schützenden Einfluſs auszuüben, daſs sie die zerstörende Wirkung der Schimmelpilze auf das Tannin verhindern, indem neben Fäulnisbakterien die Schimmelpilze nicht fortkommen. Aufserdem wirken die Mikroorganismen noch dadurch günstig auf den Gerbprozeſs, daſs sie Säuren bilden, deren Ggw. für gewisse Ledersorten notwendig ist. Es fehlt noch vollständig an einer eingehenden Unters. der Wirkung der einzelnen Arten von Mikroorganismen auf die verschiedenen Gerbmaterialien. Der Vf. giebt eine Abbildung der von ihm in Sumachaufgüssen beobachteten Mikroorganismen. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 218—22. Nottingham. Section. [14/2.*].) BODLÄNDER.

P. F. Reinsch, *Die Rieselgerbung.* Diese neue Gerbmethode (DRP. 71 014) unterscheidet sich von allen bisher üblichen Verff., bei welchen der gel. Gerbstoff die Tierhaut flottierend umgiebt, dadurch, daſs die durch ihr eigenes Gewicht ausgedehnte, senkrecht gespannte Tierhaut auf beiden Flächen konstant mit Gerbflüssigkeit überrieselt wird. Die Gerbflüssigkeitsströme treten am oberen Rande der Haut ein und verbreiten sich von ihrer Eintrittsstelle aus gleichmäſsig über beide Hautflächen. Die in ein untergestelltes Gefäſs abgetropfte Fl. gelangt wieder in den Betrieb zurück. Der Apparat besteht aus A. dem Rieselbottich; B. der Quersammelrinne; C. den Trägerinnen; D. dem Sammelbottich. Aus dem Sammelbottich wird die abgetropfte Fl. durch eine Saugpumpe wieder in den Rieselbottich gehoben. Im ersten Stadium des Gerbens büſst die Rieselflüssigkeit bis zu 20% des gel. Gerbstoffes ein, und es mufs zur Erzielung eines gleichförmigen Betriebes die Konz. der Gerbstofflsg. im Rieselbottich konstant erhalten werden. Die Kontrolle erfolgt durch Aräometer.

Die Rieselgerbung erzielt eine bedeutend raschere Ausgerbung, als die Büttengerbung und liefert ein durchaus gleichförmiges Produkt von gleicher Güte, wie die

Büttengerbung. Bei schweren Ledern wird die Dauer der Ausgerbung bis zu $^1/_3$, ja bis zu $^1/_{10}$ der üblichen Gerbzeit abgekürzt. Zu diesen Vorteilen treten noch andere hinzu: 1. völlige Ausnutzung der Gerbeflotte; 2. Ersparnis an Raum; 3. geringere Arbeitslöhne und 4. geringere Anlagekosten.

Die Rieselgerbung kann in freier Luft nur mit solchen Gerbmitteln ausgeführt werden, die sich durch Einw. von O nicht zers. Anwendbar sind die Al-Verbb., die Cr-Verbb., die Fe-Präparate und Vfs. Eisenoxychlorid-Chlornatrium (DRP. 70 226), ausgeschlossen alle tanninhaltigen Gerbflüssigkeiten. Für letztere wird die Rieselgerbung in CO_2-Atmosphäre ausgeführt werden, was keinerlei technischen Schwierigkeiten begegnet. Vor allem redet Vf. der Eisenoxychlorid-Rieselgerbung das Wort. Eisenoxychloridgare Leder sollen folgende wertvolle Eigenschaften besitzen: Grofse Narbenbeständigkeit bei völlig bruchloser, bei wiederholter Nässung Trocknung, bei wiederholter Biegung u. Dehnung beständiger Narbe u. bei feinfaseriger bis zum Kerne durchgreifender Ausgerbung. (DINGL. Pol. J. **292**. 21—23.) HEFELM.

Patente.

Dahl & Comp., Barmen, *Darstellung wasserlöslicher Induline.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes lassen sich auch die Zwischenprodukte des Patentes Nr. 62 974 in wasserlösliche Induline überführen. Da die wasserlöslichen und die spritlöslichen Zwischenprodukte dieselben Endprodukte liefern, so erhitzt man direkt die nach Pat. Nr. 62 974 erhaltenen Schmelzprodukte mit Phenylendiamin. Die erhaltenen Farbstoffe färben in violetten bis blauen Tönen. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 115. 8/9. 91. — Zus.-Pat. zu 69 096. 28/7. 91.; C. **93**. II. 782.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen, Elsafs, *Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin.* Durch Kombination der Tetrazoverbb. der in den Patentschriften Nr. 66 737 und Nr. 68 920 beschriebenen Kondensationsprodd. aus Formaldehyd und Tolidin, Benzidin oder Dianisidin mit Naphtylamin-, Naphtolsulfosäuren oder Oxycarbonsäuren lassen sich technisch wertvolle substantive Baumwollfarbstoffe darstellen. Mit Oxycarbonsäuren erhält man im allgemeinen gelbe Nuancen, mit Naphtylaminsulfosäuren rote und bei Verwendung von Naphtolsulfosäuren violette bis blaue Töne. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 123. 29/1. 93.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung eines roten gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin.* Ein roter Azofarbstoff für Wolle, welcher durch eine aufserordentliche Echtheit gegen Licht, Seife und die Walke, sowie gegen Chloren und Schwefeln ausgezeichnet ist, entsteht, wenn man die Tetrazoverb. des Mononitrobenzidins mit einem Äquivalent Salicylsäure u. dann mit einem Äquivalent NEVILE-WINTHER'scher Naphtolsulfosäure vereinigt. Hierbei ist auffallenderweise die Reihenfolge der Kombinationen nicht gleichgültig; der isomere Farbstoff aus Naphtolsulfosäure und Salicylsäure ist wenig wertvoll. (Patentbl. **15**. 158. DRP. 72 867. 23/7. 92.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamidbasen und monoalkylierten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren.* Durch Kombination der Diazoverbb. der Einwirkungsprodukte von Schwefel auf p-Toluidin, m-Xylidin, bezw. φ-Cumidin mit den monoalkylierten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren gelangt man zu roten bis blauroten Azofarbstoffen, welche auf ungebeizter Baumwolle klare, alkali- und säureechte Nuancen erzeugen. Die monoalkylierten Dioxynaphtalinsulfosäuren entstehen beim Erhitzen der neutralen oder basischen Salze genannter Säuren mit Alkylhalogenen oder -sulfaten oder alkylschwefelsauren Salzen. Die daraus mit den Diazoverbb. der sogen. Thioamidbasen hergestellten Azofarbstoffe besitzen eine bei weitem blauere Nuance, als beispielsweise das unter dem Namen „Erika" bekannte Kombinationsprod. aus Thio-m-xylidin und α-Naphtoldisulfosäure ε. (Patentbl. **15**. 202. DRP. 73 251. 26/1. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure.* Das Verf. des Patentes Nr. 56 563 zur Herstellung von α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure durch Erhitzen naphthionsaurer Salze liefert im allgemeinen schlechte Ausbeuten, da das trockene Naphthionat in keiner Weise völlig gleichmäfsig durchwärmt werden kann. Dies kann nun dadurch erreicht werden, dafs man ein indifferentes Verdünnungsmittel zusetzt, welches bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur sich verflüssigt. Als geeignet haben sich erwiesen: Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenylamin, Phenole u. a. Beim Erhitzen von 20 kg Naphthionat mit 40—60 kg geschmolzenem Naphtalin auf 218° wurde in 2—3 Stdn. eine fast quantitative Ausbeute erhalten. (Patentbl. **15**. 158. DRP. 72 833. 26/11. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.* In dem Verf. des Hauptpatentes u. der Zusatzpatente Nr. 60 606 und 67 429 lassen sich die Carbonsäuren und Oxycarbonsäuren durch in der Hydroxylgruppe alkylierte Oxycarbonsäuren ersetzen. Die aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzhydrol einerseits, Anissäure, p-Äthoxybenzoësäure, bezw. p-Carboxyphenoxylessigsäure andererseits erhaltenen Farbstoffsäuren eignen sich besonders zum Druck mit Chromsalzen und liefern blaugrüne bis gelbgrüne Töne. Sie sind gegenüber den nicht ätherifizierten Farbstoffen bedeutend farbkräftiger und lichtechter. Während sich die Farbstoffe aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anissäure, bezw. Äthoxybenzoësäure, bezw. p-Carboxyphenoxylessigsäure in k. W. verhältnismäfsig schwer mit blaugrüner Farbe l., zeigen die entsprechenden Körper aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol eine leichtere Löslichkeit in k. W. In h. W. und in A. sind alle Farbstoffe ll. Ebenso ist die Eigenschaft der Löslichkeit in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe allen diesen Farbstoffen gemein. Auf Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure zu den wss. Lsgg. der Farbstoffe schlägt die blaugrüne, bezw. gelbgrüne Farbe derselben in Gelb um. Beim Verd. mit viel W. erscheinen die Lsgg. gelbgrün. Beim Erwärmen der wss. Lsgg. mit überschüssigem Ammoniak tritt bei allen sechs Farbstoffen Entfärbung ein. (Patentbl. **15**. 107. DRP. 72 898. 26/11. 92. — V. Zus.-Pat. zu 58 483. 22/8. 90.; C. **92**. I. 78 und IV. Zus.-Pat. zu 67 429; C. **93**. I. 1078.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser.* Nach dem Hauptpatent entstehen bei der Einw. alkylierter Amidobenzhydrole auf gewisse Oxazine, besonders die aus Nitrosodialkylanilinen u. β-Naphtol entstehenden Körper, mit grofser Leichtigkeit neue zum Zeugdruck geeignete wertvolle Farbstoffe. Dieselben Farbstoffe werden nun beim Drucke selbst auf der Faser gebildet, wenn der Druckpaste innige Gemische der beiden Komponenten: der Hydrole und der Oxazine, in molekularen Verhältnissen zugesetzt werden. (Patentbl. **15**. 197. DRP. 73 112. 17/12. 92. — Zus.-Pat. zu 68 381. 29/4. 92.; C. **93**. II. 344.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Beizenfarbstoffen durch Reduktion des Tetranitroanthrachrysons.* Das durch Nitrieren von Anthrachryson in schwefelsaurer Lsg. erhältliche Tetranitroanthrachryson läfst sich durch Reduktion in wertvolle Beizenfarbstoffe überführen. Reduziert man in alkal. Lsg. mit der berechneten Menge von Schwefelnatrium (Schwefelammonium, Traubenzucker, Eisenvitriol u. dgl.), so scheidet sich ein krystallinischer Farbstoff ab, der in h. W. und Ammoniak mit blauer, in Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe l. ist und chromgebeizte Wolle in walkechten grünen Tönen anfärbt. Wird die Reduktion in mineralsaurer Lsg. mittels Zink, Zinnchlorür u. dgl. vorgenommen, so scheiden sich dunkle Flocken eines Farbstoffes ab, der durch Lösen in Alkalien und Aussalzen gereinigt wird. Seine Alkalisalze sind in W. schwer, in Schwefelsäure mit braunroter Farbe l. u. färben chromgebeizte Wolle in blaugrauen bis blauen, walk- und lichtechten Tönen an. (Patentbl. **15**. 63. DRP. 72 552. 29/1. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin.* Wird die Amidonaphtolsulfosäure R mit verd. Mineralsäuren unter Druck erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Schwefelsäure u. Ammoniak das $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin; dieses verwandelt sich durch Erhitzen mit 5 Tln. 30%ig. Ammoniaks auf 150° zunächst in Amidonaphtol, das, in W. unl., aus A. in bräunlichen Nadeln vom F. 234° krystallisiert. Wird das $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin mit Ammoniak dagegen bis auf 250° erhitzt, so erhält man als Endprod. Naphtylendiamin.

Diese Verb. krystallisiert aus W. in kleinen Blättchen, die bei 191° schmelzen; seine Diacetylverb. schm. bei 247°; mit Dioxyweinsäure entsteht ein intensiv gelbes Chinazolinderivat. Mit Diazoverbb. vereinigt sich das Naphtylendiamin zu Azofarbstoffen, die sich weiter diazotieren lassen. (Patentbl. **15**. 201. DRP. 73 076. 18/3. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure.* Ebenso, wie die sog. Chromotropsäure besitzt auch die Dioxynaphtalinsulfosäure S des Pat. Nr. 67 829 die Fähigkeit, mit 2 Mol. einer Diazoverb. oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zu schwarzen Azofarbstoffen sich zu vereinigen. Die entstehenden Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften denjenigen des Hauptpatentes ähnlich; beim Färben im sauren Bade bewirkt ein Zusatz von chromsauren Alkalien, daſs ein besonders tiefes Schwarz erzeugt wird. (Patentbl. **15**. 202. DRP. 73 170. 6/11. 91. — Zus.-Pat. zu 59 161. 10/2. 91.; C. **92**. I. 424.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung einer Trisulfosäure des Triphenylpararosanilins.* Die Diphenylaminsulfos. von Merz u. Weith wird in schwach saurer, stark verd. Lsg. durch Formaldehyd in eine Diphenyldiamidodiphenylmethandisulfosäure übergeführt, welche bei Ggw. eines weiteren Mol. der Diphenylaminsulfosäure sich zur Trisulfosäure des Triphenylpararosanilins oxydieren läſst. Der Vorzug des Verf. besteht darin, daſs die verschiedenen Rkk. in einer und derselben wss. Lsg. vor sich gehen. 180 l einer Lsg. von diphenylaminmonosulfosaurem Natron, enthaltend 8,1 kg des wasserfreien Salzes (3 Mol.), werden während einer halben Stunde mit 10 l Salzsäure und 0,75 kg 40%ig. Formaldehyd (1 Mol.) in einem Kessel mit Rückfluſskühler im Sd. erhalten, worauf man zu der fortwährend kochenden Fl. im Verlauf einer Stunde eine Mischung von 16 kg einer Eisenchloridlsg., enthaltend 47% Fe_2Cl_6 und 100 l W., langsam zufließen läſst. Der gebildete, beim Erkalten sich abscheidende Farbstoff wird abfiltriert, mit etwas W. gewaschen, zur Reinigung in Soda gelöst u. aus der vom Eisenoxyd abfiltrierten Lsg. durch Salzsäure wieder ausgefällt. Derselbe stellt ein stark bronzeglänzendes, in k. W. schwer, in heiſsem leicht mit prachtvoll blauer Farbe lösl. Pulver dar, das Seide, Wolle und tannierte Baumwolle in der Nuance des Methylblaues anfärbt. Seine wss. Lsg., mit Soda versetzt, wird beim Erhitzen farblos, auf Säurezusatz erscheint die Farbe wieder. In Schwefelsäure löst er sich rotbraun. (Patentbl. **15**. 158. DRP. 73 092. 18/6. 92.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung einer Naphtylendiamin-α_1 α_2-disulfosäure.* Wird die α_1 α_2-Naphtalindisulfosäure mit 2 Mol. Salpetersäure behandelt, so entsteht eine Dinitrosulfosäure, deren Natronsalz in W. ll. ist. Die gleiche Verb. erhält man durch Nitrierung des Einwirkungsprodukts von 1 Mol. Salpetersäure auf α_1 α_2-Naphtalindisulfosäure. Durch Reduktionsmittel, wie Eisenspäne u. Essigsäure, wird die Dinitroverbindung in eine Diamidonaphtalindisulfosäure übergeführt, die in W. schwer löslich ist. Durch salpetrige Säure wird sie in eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung übergeführt, die mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren wertvolle Farbstoffe giebt. Sie vereinigt sich auch mit Diazo- oder Tetrazoverbb. zu Farbstoffen, die sich durch blaustichige Nüancen u. groſse Farbstärken auszeichnen. (Patentbl. **15**. 64. DRP. 72 665. 47/3. 93.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren der mono- u. dialkylierten Amidobenzhydrole.* In derselben Weise, wie die Aldehyde nach dem Verf. des Hauptpatents sich mit sekundären oder tertiären Aminen zu Hydrolbasen vereinigen, entstehen auch aus m- u. p-Nitrobenzaldehyd und solchen Alkylanilinen, welche im Alkylrest Sulfogruppen enthalten, Hydrosulfosäuren. Technisches Interesse bieten nur die Sulfosäuren der Benzylaniline, sowie des Diphenylamins u. deren Derivate. Die so erhaltenen Hydrolnitrosulfosäuren sind amorphe, leicht schmelzende Körper, in konzentrierten Mineralsäuren ziemlich leicht löslich; Reduktionsmittel liefern die entsprechenden Amidohydrosulfosäuren. In schwach saurer Lsg. kondensieren sich die Hydrolsulfosäuren sehr leicht mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen zu neuen Triphenylmethanderivaten. (Patentbl. **15**. 202. DRP. 73 147. 14/3. 93. — Zus.-Pat. zu 45 806. 8/6. 88. — C. **89**. I. 496.)

Schluſs der Redaktion: den 24. April 1894.

Chemisches Central-Blatt.

94 Band I. Nr. 20. 16. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

. **Nasini**, *Kritischer Koeffizient und seine Beziehung zur Formel* $\frac{n-1}{d}$. Von (**90**. I. 657; II. 197) ist eine Beziehung zwischen dem kritischen Koeffizienten rhältnis von kritischer Temperatur in absoluter Zählung zum kritischen Druck) er Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen entwickelt worden; da beide n ein Maſs des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes sind, so sie einander proportional sein. GUYE fand, daſs in der That wenigstens in r Annäherung die Gleichung:

Krit. Koeffizient $\times$ 1,8 = Molekularrefraktion

iele Substanzen sich bewährt. Die Molekularrefraktion setzt GUYE gleich $\frac{1}{2} \cdot \frac{M}{d}$, wo für n der für unendlich lange Wellen mittels der Formel von HY extrapolierte Brechungsindex einzusetzen ist. Vf. prüft nun obige Beng, indem er für die Molekularrefraktion den Ausdruck $\frac{n-1}{d} \cdot M$ einsetzt, und t sie ebenfalls annähernd richtig; anstatt des Faktors 1,8 findet er jedoch 2,6 ,3, im Mittel ca. 2,79.

Da die Molekularrefraktion eine additive Eigenschaft ist, so muſs es auch der che Koeffizient sein; es berechnen sich folgende kritische Atomkoeffizienten:

	Nach n-Formel	Nach n^2-Formel
C	1,74	1,35
H	0,46	0,57
O (Alkohol)	0,97	0,87
O (Aldehyd)	1,17	1,27
Cl	3,42	3,27
Doppelte Bindung	0,72	0,88.

Die n^2-Werte wurden bereits von GUYE berechnet; Vf. ist der Meinung, daſs sich der n-Formel ebenso gut bedienen dürfe. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 576 bis Padua.) NERNST.

Victor Gernhardt, *Über eine Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges.* KMANN vermeidet in seinem bekannten Apparate zur Molekulargewichtsbemung eine partielle Überhitzung der Fl. durch einen dicken Platinstift, welcher den Boden des Siedegefäſses eingeschmolzen ist. Da jedoch die Ausdehnungsffizienten des Glases und des Platins zu verschiedene sind, springt der Stift bei neller Erwärmung oder Abkühlung häufig heraus. BECKMANN hat diesem Übelde dadurch abgeholfen, daſs er das Metall in rotes Jenaer Glas einschmelzen s. Zahlreiche Verss. haben nun gezeigt, daſs das rote Glas allein vollständig die

Aufgabe des Platinstiftes zu erfüllen vermag, wenn es in Form eines kurzen Stiftes in den Boden des Siedegefäßes eingeblasen wird. (Ber. Dtsch chem. Ges. **27**. 964 bis 965. 23/4. [7/4.] Pabianice Russ. Polen.) MEYER.

Francis C. Phillips, *Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und chemischen Eigenschaften von Gasen. II. Qualitative Reaktion von Gasen.* (Forts. v. S. 852.) *Wasserstoff* wird durch Lsgg. von Palladiumchlorid u. von Platinchlorid schon in der Kälte unter Ausscheidung von Metall langsam, aber vollständig oxydiert. Neutrales oder schwachsaures Silbernitrat wird durch Wasserstoff nicht verändert, ammoniakalisches $AgNO_3$, Kaliumrutheniat, Kaliumpermanganat werden langsam reduziert; die Chloride von Gold, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Quecksilber und Eisenoxyd, Cerdioxyd in verd. H_2SO_4, Kaliumdichromat in H_2SO_4, Osmiumsäure, Kaliumferricyanid und rauchende Salpetersäure werden durch Wasserstoff in der Kälte nicht reduziert. Im festen Zustande wird *Palladiumchlorid* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von HCl schnell reduziert. Durch Leiten eines Gases, welches weniger als 0,1% freien Wasserstoff enthält, über Palladiumchlorid und darauf in Silbernitratlsg. erhält man eine deutliche Rk. Das Palladiumchlorid wird am besten dargestellt durch Auflösen von Palladium in Königswasser, wiederholtes Eindampfen mit HCl, Trocknen im HCl-Strome bei 180°, Verdrängung des HCl durch CO_2. Beim Leiten des auf Wasserstoff zu prüfenden Gases über $PdCl_2$ darf die Temperatur nicht über 50° steigen, weil sonst $PdCl_2$ Chlor entwickelt. Andere gebundenen Wasserstoff enthaltende Gase geben erst bei höheren Temperaturen mit $PdCl_2$ Chlorwasserstoff. Die qualitativ äußerst empfindliche Rk. ließ sich bisher wegen der Okklusion von Wasserstoff durch Palladium für die quantitative Bestimmung noch nicht verwenden.

Methan reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Lsgg. von Salzen der Schwermetalle nicht; beim Leiten von Methan in eine konz. H_2SO_4, die etwas Permanganat enthält, findet augenblickliche Oxydation zu CO_2 statt. *Äthan*, *Propan*, *Butan* und *Heptan* reagieren ähnlich wie Methan. *Äthylen* reagiert mit Lsgg. von Palladiumchlorid schon in der Kälte, wobei sämtliches Äthylen unter Umwandlung in Aldehyd und Ausscheidung von metallischem Palladium oxydiert wird. Kohlensäure wird bei dieser Rk. nicht gebildet. Ebenso verhält sich *Propylen* u. *Isobutylen*. *Trimethylen* wird durch Palladiumchlorid nur äußerst langsam, aber ebenfalls ohne Ausscheidung von CO_2, oxydiert. Nur mit einer Lsg. von Permanganat in konz. Schwefelsäure werden die Olefine unterhalb 100° unter Bildung von CO_2 oxydiert. *Kohlenoxyd* wird durch eine Lsg. von Palladiumchlorid sehr schnell unter Bildung von CO_2 oxydiert, und diese Rk. ist sehr empfindlich. Ebenso verhalten sich Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumrutheniat und Osmiumsäure, während durch die anderen Oxydationsmittel in der Kälte CO langsam oder gar nicht verändert wird. Die empfindlichste Rk. auf Kohlenoxyd ist diejenige mit Palladiumchlorid, und kleinste Mengen des Gases in der Luft können nachgewiesen werden durch die Fällung von metallischem Palladium aus Palladiumchloridlsg.; indessen ist es zur Unterscheidung des Kohlenoxyds von Olefinen nötig, durch Kalkwasser den Nachweis der Bildung von CO_2 zu führen; ein anderes Unterscheidungsmittel bietet das Verhalten von ammoniakal. Silbernitrat, welches durch Olefine mit nicht mehr als vier Kohlenstoffatomen nicht verändert, aber durch CO zu metallischem Silber und Ammoniumnitrit reduziert wird. Platinchlorid giebt mit Kohlenoxyd CO_2, wird aber nicht unmittelbar zu Metall reduziert; Äthylen greift Platinchlorid nicht an. Rhodiumchlorid wird durch CO langsam reduziert, durch Äthylen nicht verändert. Unter den Olefinen unterscheidet sich Isobutylen durch die reduzierende Wirkung auf eine Lsg. von Cerdioxyd in verdünnter H_2SO_4, welche schnell gebleicht wird, und durch die schnelle Entfärbung von Jodjodkaliumlsg. Trimethylen unter-

scheidet sich von den eigentlichen Olefinen durch geringere Oxydierbarkeit, namentlich dadurch, dafs es von neutralem Kaliumpermanganat und von Osmiumsäure nicht oxydiert wird. (Amer. Chem. J. **16**. 255—77. April.) BODLÄNDER.

Lothar Meyer, *Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.* Mit dem Apparate von A. W. HOFMANN, welcher die Abscheidung gleicher Volume von Wasserstoff und Chlor durch die Elektrolyse der Salzsäure zeigen soll (Ber. **2**. 241), erhält man stets zu wenig Chlor, selbst wenn man die Säure vorher mit Chlorgas sättigt. Dieses rührt daher, dafs nach Schluſs der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Drucke durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muſs, welche von demselben eine der Steigerung des Druckes entsprechende Menge absorbiert.

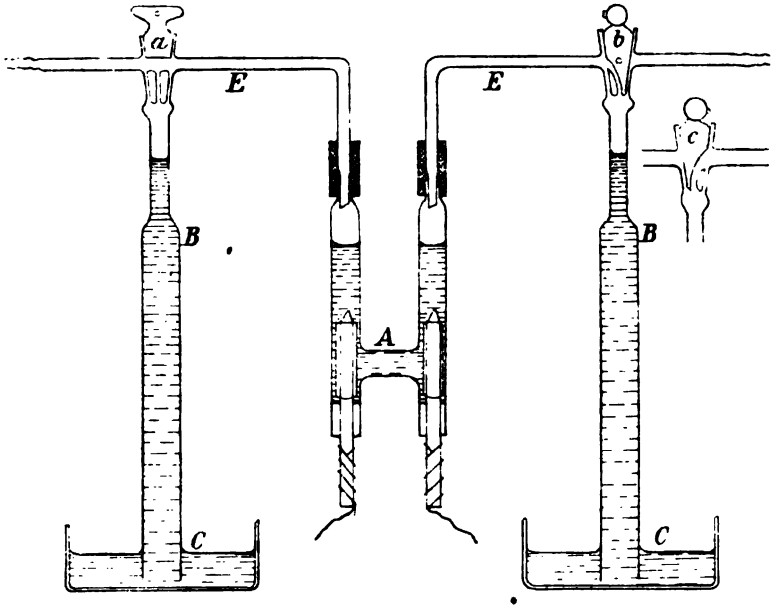


Fig. 97.

Folgender, abgeänderte Apparat vermeidet diese Fehlerquelle. Das zur Elektrolyse dienende Gefäfs *A* ist viel niedriger wie das HOFMANN'sche und ohne Hähne. Die Kohlenelektroden sind mit kurzen, dünnwandigen Röhren lose umgeben, damit die Gase sich nicht in dem wagerechten, mittleren Querstück mischen. In die oberen Enden von *A* passen die Entbindungsröhren *E* so hinein, dafs dickwandige Gummischläuche beide Teile luftdicht verbinden, ohne dafs die Gase mit dem Kautschuk in Berührung kommen. Je ein Dreiweghahn der Röhren *E* gewährt die Verb. mit dem Sammelgefäfs *B* oder freien Abzug der Gase.

Zur Ausführung des Versuches füllt man *A* zu etwa drei Viertel mit starker Salzsäure, setzt dann die Röhren *E* ein u. bringt beide Hähne in Stellung *c*. Hierauf wird die Schale *C* auf Seite der Kathode mit reinem W. und die andere neben der Anode mit bei der Temperatur des Experimentierraumes gesättigtem Chlorwasser möglichst genau gleich hoch gefüllt. Dann saugt man an den offenen Enden von *E* die Fll. in *B* bis nahe an die Hähne empor, sperrt die Röhren *B* durch eine Drehung des Hahnes von *E* ab, entfernt die Saugvorrichtung (Gummikugel mit Schlauch) und dreht die Hähne wieder in Stellung *a*. Man schliefst jetzt den Strom, läfst 10 Min.

lang Gas entwickeln, wobei man zum Nachweis des Wasserstoffes u. Chlors ein in einem über das freie Ende von *E* gehaltenen Reagiercylinder auffängt, und zündet, das Chlor dagegen in einen unter die Austrittsöffnung gehaltenen Re cylinder fallen und hier auf Jodkaliumstärkepapier wirken läfst. Einleiten der in Fll. ist wegen der hierbei entstehenden Druckungleichheiten zu vermeiden, wo auch das Chlor unmittelbar in den Abzug geleitet oder in einen Topf mit Holzk und Kalk geführt werden mufs. Nach 10 Minuten dreht man mit beiden Hä gleichzeitig beide Hähne in Stellung *c*, wonach sich die Sammelröhren *B* mit Gasen gleichmäfsig füllen. Schliefslich unterbricht man den Strom oder dreht gl zeitig beide Hähne wieder in Stellung *a*. Durch Drehen der Röhren *E* lassen die Röhren *B* vor dem Gefäfse *A* dicht neben einander stellen, wodurch die Gle heit der aufgesammelten Gasvolume noch deutlicher wird. Der Apparat ist von d Glasbläser GUSTAV HEERLEIN iu Tübingen zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 850—53. 9/4. [20/3.] Tübingen.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

G. Halphen, *Über die Elektrolyse ammoniakalischer Sulfitlösungen.* Vf. hat früher gefunden, dafs bei der Elektrolyse des Nickelnitrits bei Ggw. von NH_3 u eines Sulfits sich Hyposulfit gebildet hatte, das reicher an NH_3 ist, als alle bish beschriebenen gleichen Nickelverbb. Es wurde nunmehr festzustellen gesucht, ob d Entstehung der unterschwefligen Säure an die Ggw. der salpetrigen Säure oder diejenige des Nickels gebunden ist. Zu diesem Behufe wurden ammoniakalisch Lösungen der Sulfite und Disulfite des Na und NH_4 der Elektrolyse unterwor Jedesmal lieferte die elektrolysierte Fl. beim Behandeln mit ammoniakalischer Nick lösung den violetten krystallinischen Nd. von Ammoniumnickelhyposulfit. D unterschweflige Säure entsteht also bei der Elektrolyse der Alkalisulfite in ammoniaka lischer Lsg. Diese Rk. läfst sich vielleicht zur Charakterisierung der unterschwefligen Säure verwerten. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 371—72. 1/4. Lab. v. RICHE.) PROSK.

C. A. Lobry de Bruyn, *Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins.* Das freie Hydroxylamin ist bei niedriger Temperatur bis zu +15° beständig bei Temperaturen von 20—30° geht die Beständigkeit mehr u. mehr zurück. Sowohl in festem als in geschmolzenem oder überschmolzenem Zustande findet eine langsam fortschreitende Selbstzersetzung statt unter Entwicklung von Stickstoff u. Stickstoffoxydul. Die Zers. kann als eine Selbstoxydation und -reduktion aufgefafst werden, indem ein Teil unter Bildung von Ammoniak Sauerstoff abgiebt, unterliegt ein anderer Teil einer Oxydation zu untersalpetriger und salpetriger Säure, welche sich mit dem Hydroxylamin und dem Ammoniak weiter umsetzen. Da das salpetrigsaure Hydroxylamin sich schon in Lsg. spontan zers., so darf man annehmen, dafs das untersalpetrigsaure Hydroxylamin gar nicht existenzfähig ist. Es ist durch diese Auffassung die Selbstzersetzung des endothermen Hydroxylamins bis zu einem gewissen Grade erklärt. Auch das Aufbewahren im Dunkeln verhindert diese Zersetzung nicht. Die Alkalinität des Glases befördert die Zers. des Hydroxylamins; überhaupt ist die Zusammensetzung des Glases der Aufbewahrungsflasche von Einfluis. Vf. bespricht dann noch einige Bemerkungen von BRÜHL (**93**. II. 1079). Die bessere Ausbeute, welche dieser Autor bei der Darst. des Hydroxylamins erhielt, dürfte auf die Verarbeitung geringerer Quantitäten zurückzuführen sein. Die Benutzung von Eiswasser im Kühler ist nach des Vfs. Erfahrungen eher schädlich als nützlich, weil das Hydroxylamin leicht im Kühler fest wird u. denselben verstopft. Der explosiven Eigenschaften des Hydroxylamins wegen empfiehlt es sich, bei verschiedenen von Vf.

angegebenen Versuche (**92**. II. 209) zwischen zwei Fensterscheiben aus dickem Glase zu operieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 967—70. 23/4. [1/4.] Amsterdam. Marinelaboratorium.) MEYER.

Th. Seliwanow, *Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren.* IV. *Anorganische Halogenstickstoffe.* Jodstickstoffe. Jodammonium und Jodstickstoff sind nicht die einzigen Einwirkungsprodd. von Jod auf Ammoniak, sonden es entsteht intermediär, wie schon SCHÖNBEIN vermutete, das Ammoniumsalz der unterjodigen Säure. Letztere läfst sich durch eine neutrale Jodkaliumlsg. sicher nachweisen, da sie bei Zusatz derselben, selbst bei Ggw. von Alkali, freies Jod abscheidet:

$$KJ + HOJ = KOH + J_2 \quad \text{oder}$$
$$KJ + MOJ + H_2O = J_2 + KOH + MOH.$$

Läfst man eine starke Jodlösung auf Ammoniak einwirken, so scheidet sich momentan Jodstickstoff ab; bei Anwendung einer verd. Jodlsg. jedoch verschwindet zunächst die braune Farbe derselben, u. es resultiert eine Fl., welche Jodammonium und unterjodige Säure enthält:

$$NH_3 + H_2O + J_2 = NH_4J + HOJ.$$

Bei weiterem Zusatz von Jod erfolgt dann allmählich die Abscheidung von Jodstickstoff, während die Menge der unterjodigen S. in der Fl. sich stetig vermindert. Wird die Lsg. des Jods in NH_3 mit W. stark verdünnt, so bildet sich überhaupt kein Jodstickstoff mehr; umgekehrt wird Jodstickstoff gel., wenn man ihn mit einem grofsen Überschufs von Ammoniak vorsichtig erwärmt. Die klare Fl. enthält unterjodige Säure. Die Bildung von Jodstickstoff aus Ammoniak und unterjodiger Säure ist also ein umkehrbarer Prozefs, welcher sich für die verschiedenen Jodstickstoffe folgendermafsen formulieren läfst:

a. $2NH_3 + 3HOJ = NH_3.NJ_3 + 3H_2O$,
b. $NH_3 + 2HOJ = NHJ_2 + 2H_2O$,
c. $NH_3 + 3HOJ = NJ_3 + 3H_2O$,

und umgekehrt. Für das Zerfallen der Jodstickstoffe unter dem Einflusse von W. in Ammoniak und unterjodige S. sprechen u. a. ihre oxydierenden Wirkungen, das Ausscheiden von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd, die Bildung von Monochlorjod bei Einw. von HCl, die Jodierung von aromatischen Verbb.. Rkk., welche ohne die Mitwirkung von unterjodiger Säure kaum verständlich sind. — Dafs beim Zerfall der Jodstickstoffe thatsächlich unterjodige S. entsteht:

$$NHJ_2 + 2H_2O = NH_3 + 2HOJ$$

ergiebt sich sowohl aus der Einw. einer neutralen Jodkaliumlsg., in welcher die verschiedenen Jodstickstoffe sich unter Bildung von Ammoniak, Jod und Ätzkali lösen, als auch aus der Zers. des Jodstickstoffes in angesäuertem W., welche entsprechend der Gleichung:

$$5HOJ = 2J_2 + HJO_3 + 2H_2O$$

unter Bildung von vier Atomen Jod u. einem Molekül Jodsäure verläuft, was unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen analytisch festgestellt werden konnte.

Dieses ganze Verhalten der Jodstickstoffe weist darauf hin, dafs dieselben als Amide der unterjodigen S. zu betrachten sind, und rechtfertigt für sie folgende Nomenklatur: *Sesquijodylamid*, NH_3NJ_3; *Dijodylamid*, NHJ_2, u. *Trijodylamid*, NJ_3.

Chlorstickstoff. Ganz ähnliche Verhältnisse wie die Jodstickstoffe zeigt der Chlorstickstoff. Seine leichte Reduzierbarkeit zu Ammoniak selbst durch so schwache Reduktionsmittel wie arsenige Säure und die Bildung von Ammoniak und Chlor bei

der Einw. von Chlorwasserstoffsäure weist darauf hin, daſs dieser Körper zu den Amiden der unterchlorigen Säure zu rechnen ist. BALARD hat Chlorstickstoff durch direkte Einw. von unterchloriger Säure auf Ammoniak oder von Ammoniumsalzen gewonnen. Bei dieser Rk. tritt ein Gleichgewichtszustand ein, welcher für die Umkehrbarkeit der Chlorstickstoffbildung spricht:

$$NH_3 + 3HOCl = NCl_3 + 3H_2O$$

und umgekehrt. Bei der Einw. von W. auf Chlorstickstoff wird, wenn man die Fl. mit Salzsäure ansäuert, die sich bildende unterchlorige S. unter Cl-Entwicklung zersetzt, und die Rk. vollzieht sich bis zu Ende. Wendet man dagegen Schwefelsäure an, so l. sich der Chlorstickstoff nur in sehr geringer Menge, da die sich bildende unterchlorige Säure nicht verändert wird, u. bald die Reaktionsgrenze eintritt. Bindet man jedoch die unterchlorige S. durch Zusatz einer konz. Succinimidlsg., so tritt vollständige Lsg. des Chlorstickstoffes ein, und man erhält bei richtigem Verhältnis der angewandten Körper das *Chlorylsuccinimid*, $C_2H_4<^{CO}_{CO}>NCl$, ein „gemischtes“ Anhydrid der unterchlorigen S.

Jod in fester Form bewirkt eine Explosion des Chlorstickstoffes. Jod in wss. Lsg. oxydiert sich zu Jodsäure. NCl_3 reagiert mit einer Jodkaliumlsg. sehr energisch unter Bildung von Jod. Alle diese Rkk. bestätigen die Richtigkeit der Charakterisierung des Chlorstickstoffes als Amid der unterchlorigen Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1012—19. 23/4. [13/3.] St. Petersburg. Univ.-Lag.) MEYER.

Osmond, *Das Polieren als Mittel zum Studium der Struktur der Metalle.* Zur Unters. der Metallstruktur greift man gewöhnlich die Metalloberfläche mit geeigneten chemischen Reagenzien an. SORBY hat aber schon aufmerksam gemacht, daſs schon durch das Polieren des Metalls die Struktur zum Vorschein gebracht werden kann, und Vf. hat sich bemüht, dieses Verfahren allgemeiner anwendbar u. systematischer zu machen, indem er die Poliermittel nach ihrer Härte in einer gewissen Reihenfolge anwandte. (C. r. **118**. 807—9. [9/4.*].) SACHSSE.

A. Joly u. **E. Sorel**, *Einwirkung des Wassers auf Dicalciumphosphat.* Wirft man Krystalle des Diphosphats in sd. W., so enthält die gegen Lackmus saure, gegen Methylorange neutrale Fl. ein Monocalciumphosphat, und der unl. Nd. besteht aus einem amorphen Tricalciumphosphat. Setzt man das Kochen des W. fort, nachdem sich das Diphosphat in die amorphe M. umgewandelt hat, so tritt zwischen der Fl. und dem Nd. eine zweite Rk. ein, u. es entstehen kleine Krystalle, die einem intermediären Phosphat, $(PO_4)_2Ca_3 + 4(PO_4)_2H_2Ca_3 + 2H_2O$, anzugehören scheinen. (C. r. **118**. 738—41. [2/4.*].) SACHSSE.

Theodore William Richards, *Eine Revision des Atomgewichtes von Barium. II. Teil. Die Analyse von Bariumchlorid.* (Forts. zu S. 719.) Für die *Bestimmungen des Verhältnisses von Chlorbarium zu Chlorsilber* wurde reinstes krystallisiertes Chlorbarium auf Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt, in W. gel. u. durch Zusatz gemessener HCl neutralisiert. Aus dem Verbrauch an HCl wurde die Korrektion für die beim Glühen des Chlorids in Oxyd übergeführte Substanz berechnet, u. auch der minimale Überschuſs an HCl, der zur Erkennung des Endpunktes der Rk. nötig war, wurde in Betracht gezogen. Das von STAS empfohlene Auswaschen des Chlorsilbers mit einer sehr verdünnten Lsg. von Silbernitrat ist nicht zweckmäſsig, weil sich hierbei das mit Chlorsilber niedergeschlagene Silbernitrat nicht auswaschen läſst. Es wurde immer mit reinem W. ausgewaschen, und die Waschwässer wurden zur Bestimmung des gelösten Chlorsilbers eingedampft. Um die Mitfällung des Silbernitrats zu vermeiden, wurde letzteres in sehr verd. Lsg. allmählich zur Chlorbariumlösung zugesetzt. Eine nach dieser Methode durchgeführte Analyse wird mit allen

Einzelheiten mitgeteilt. Die Wägung des Chlorsilbers erfolgte im GOOCH'schen Tiegel nach Trocknung bei 180°. Das aus zehn Analysen berechnete Atomgewicht des Bariums variierte von 137,417—137,481. In fünf von diesen Analysen mit dem Mittelwert 137,428 war das Chlorbarium, wie erwähnt, an der Luft geglüht worden. In drei Analysen mit dem Mittelwert 137,446 war es in HCl erhitzt worden, und in zwei Analysen mit dem Mittelwert 137,444 wurde das krystallisierte Chlorbarium ohne vorheriges Glühen als Ausgangsmaterial gewählt.

In einer zweiten Gruppe von Bestimmungen wurde das *Verhältnis des metallischen Silbers zu Chlorbarium* festgestellt. Hierbei wurde ein geringer Überschuſs von reinem metallischen Silber in Salpetersäure gelöst, mit dem gewogenen Chlorbarium vermischt, und der Überschuſs wurde durch HCl zurückgemessen, indem es als Endpunkt der Rk. angesehen wurde, wenn das Filtrat durch äquivalente Mengen Salzsäure oder Silbernitrat gleich stark getrübt wurde. Als Mittelwert von fünf nach dieser Methode ausgeführten Analysen ergab sich die Zahl 137,419. Da die Bestimmung des Endpunktes der Rk. ein wenig dem subjektiven Ermessen überlassen blieb, wurde in einer anderen Versuchsreihe das Chlorbarium mit einem Überschuſs von Silbernitrat versetzt, und das völlig chlorfreie Filtrat wurde eingedampft. Die Waschfässer wurden gesondert eingedampft, der Rückstand vom Chlorsilber abfiltriert, und das überschüssige, in beiden Filtraten enthaltene Silbernitrat wurde als Bromsilber bestimmt. Der Mittelwert von drei nach dieser Methode ausgeführten Analysen betrug 137,445. In einer dritten Modifikation wurde der Überschuſs des Silbernitrats durch Vergleichung der Opaleszenz bestimmt, welche nach nahezu vollständiger Ausfällung des Silbers durch HCl ein Zusatz von Silbernitrat oder HCl zu einem Teil des Filtrats hervorrief. Hier ergab sich in vier Bestimmungen der Mittelwert 137,449. Als Mittel aus allen mit Chlorbarium und Brombarium (vgl. **93**. II. 13) angestellten Bestimmungen ergab sich die Zahl 137,434, als Mittel aus den vertrauungswürdigsten Verss. ergab sich die Zahl 137,441. Eine ausgezeichnete Kontrolle für die Richtigkeit dieser Bestimmungen liegt darin, daſs sich aus ihnen das Verhältnis Ag : Cl = 107,930 : 35,457 in vollkommener Übereinstimmung mit den Resultaten von STAS ergiebt. Die Zahl 137,44 für das Atomgewicht des Bariums bezieht sich auf O = 16; für O = 15,96 ist Ba = 137,10 und für O = 15,88 ist Ba = 136,41. (Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sciences; Chem. News **69**. 112. 129. 136—37. 150—51. 164—65. 174—76.) BODLÄNDER.

A. Liversidge, *Über die Krystallisation von Gold in hexagonalen Formen.* Durch Reduktion von Lsgg. von Goldchloridchlornatrium, $AuCl_3.NaCl.2H_2O$, mittels mancher sulfidischer Erze, namentlich durch Kupferkies, wurde Gold auſser in ockerfarbigen, glanzlosen, unkrystallisierten Häuten zuweilen in hexagonalen Tafeln erhalten oder in schön ausgebildeten sechsseitigen Säulen, die den Schneesternen ähnliche Verwachsungen bilden. Der Vf. konnte bisher die genaue Krystallform und die Zus. dieser Krystalle nicht feststellen u. läſst auch die (sehr wahrscheinliche) Möglichkeit zu, daſs Zerrformen regulärer Krystalle vorliegen. (Royal Soc. of New-South-Wales; Chem. News **69**. 172—73. 13/4.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Kupferne Gegenstände aus dem alten Ägypten.* Beide Gegenstände stammten aus Mastaba, der Nekropole von Dahchour in der Nähe von Memphis. Der eine Gegenstand bestand aus Bruchstücken einer Vase, die nach dem Urteile Sachverständiger sicher aus der Zeit des Königs Snefru, letztem Herrscher der dritten oder erstem Herrscher der vierten Dynastie, stammen muſste. Der zweite Gegenstand war ein Ring, über dessen Alter sich keine bestimmten Angaben machen lassen, der aber möglicherweise einer späteren Epoche angehört. Das Metall der Vase war vollständig verändert und infolge der Einwirkung von Brackwasser mit Oxychlorid imprägniert. Das Metall bestand aus 71,9% Cu und 4,3% As neben Chlor, Sauer-

stoff, W., etwas Schwefel und Kieselsäure; weder Zinn, noch Blei, Antimon, Zink oder Eisen waren vorhanden. Der Ring enthielt 76,7% Cu, 8,2% Sn und 5,7% Pb neben Spuren von Arsenik. Chlor, Sauerstoff, W. und geringe Mengen von Salzen betrugen zusammen 9,4%. Der Ring bestand also aus einer bleihaltigen Bronze u. muſs ursprünglich gelb gewesen sein. Die Bildung von Kupferoxydul hatte den Ring aber rot gemacht, so daſs er, wie die Vase, aus reinem Kupfer zu bestehen schien. Vf. macht darauf besonders aufmerksam und hebt hervor, daſs aus diesem Grunde wahrscheinlich manchmal die in den Museen aufbewahrten Gegenstände für reines Kupfer gehalten werden, während die chemische Analyse einen geringeren oder gröſseren Zinngehalt enthüllen würde. (C. r. **118**. 764—68. [9/4.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Die langsame Veränderung kupferner Gegenstände in der Erde und in den Museen.* Derartige seit Jahrhunderten in der Erde begraben gewesene Gegenstände sind mit einer grünlichen Patina und einer ähnlichen Schicht von veränderlicher Dicke bedeckt. Das Metall selbst ist mehr oder weniger tief in Kupferoxydul umgewandelt. Entfernt man die Patina, so erzeugt sich diese bald wieder, das Metall bedeckt sich mit Effloreszenzen. In allen Fällen wird es in der Atmosphäre unserer Klimate langsam zerstört. Die Analyse zeigt, daſs die oberflächliche Schicht gröſstenteils aus Atacamit, $3CuO.CuCl_2.4H_2O$, besteht, der durch die Einw. brackischer Wässer und des atmosphärischen Sauerstoffes entstanden ist:

$$4CuO + 4O = 4CuO,$$
$$4CuO + 2NaCl + CO_2 + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O + Na_2CO_3.$$

Nachdem dieser Prozeſs einmal eingeleitet ist, geht er durch Einw. des Chlornatriums auf den Atacamit und das Kupfer zugleich weiter:

$$3CuO.CuCl_2.4H_2O + 4Cu + 2NaCl = Cu_2Cl_2.2NaCl + 3Cu_2O + 4H_2O.$$

Die Lsg. des Doppelchlorürs wird dann durch den atmosphärischen Sauerstoff in Chlornatrium, Atacamit und Kupferchlorid zerlegt:

$$3Cu_2Cl_2 + 3O + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O + 2CuCl_2,$$

und das Chlorid endlich bildet in Berührung mit metallischem Kupfer, Sauerstoff u. W. noch einmal das Oxychlorid (Atacamit):

$$CuCl_2 + 3Cu + 3O + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O.$$

Dieser unzählig oft wiederholte Cyklus von Rkk. zerstört das in der Erde begrabene Kupfer und selbst das Kupfer unserer Museen. (C. r. **118**. 768—70. [9/4.*].) SACHSSE.

E. Péchard, *Verbindungen des Molybdändioxyds und -disulfids mit alkalischen Cyaniden.* BERZELIUS hat das Molybdändioxydhydrat durch Reduktion einer salzsauren Molybdänsäurelsg. mit metallischem Molybdän erhalten. Man kann diesen Körper leicht nach einer der folgenden Vorschriften darstellen. Ein Alkalimolybdat wird in überschüssiger HCl gelöst u. mit Jodkalium gekocht, worauf man mit Alkali fällt. Elektrolysiert man eine Lsg. von Ammoniummolybdat in HCl oder Oxalsäure, so erhält man eine Dioxydlsg. Führt man die Elektrolyse in der Wärme und in stark ammoniakal. Lsg. aus, so erhält man auf der negativen Elektrode einen unvollständig anhängenden Nd., der kein Molybdänsesquioxydhydrat ist, wie SMITH angenommen, sondern das Hydrat $MoO_2.H_2O$. Das Molybdändioxydhydrat löst sich leicht in Cyankalium zu einer blauen Fl., die bei der Konzentration blaue Nadeln von $MoO_2Cy_2.2KCy$ absetzt. Mit verd. Säuren wird dieses Doppelcyanid braun, mit konz. Säuren wird Cyanwasserstoff entwickelt, u. es entsteht ein brauner, gelatinöser Nd., der, bei Abschluſs von Luft ausgewaschen und getrocknet, die Zus. MoO_2Cy_2 hat. Bei längerer Einw. von Säure zersetzt sich diese Verb. in HCy und MoO_2.

Eine saure Lsg. von Molybdändioxyd giebt mit Schwefelwasserstoff das Disulfid, das sich ebenfalls in Cyankalium zu einer dunkelgrünen Fl. l., aus der sich MoS_2Cy_2. 2KCy abscheidet. Man erhält dieses Salz sehr leicht, wenn man eine Lsg. von K-Sulfomolybdat mit überschüssigem Cyankalium kocht. Die anfangs rote Lsg. wird grün und giebt bei der Abkühlung eine schwarze, aus feinen Nadeln der genannten Verb. bestehende M. Dieselbe giebt mit Säuren Cyanwasserstoff u. braunes Molybdändisulfid. Das Molybdändioxyd giebt mit Sulfocyanaten die von SKEY beobachtete prachtvolle rote Färbung, indes gelang es nicht, eine bestimmte Verb. zu isolieren. Ein Gemisch von K-Sulfocyanat mit saurem K-Molybdat, das sich mit energischen Säuren purpurrot färbt, wird mit Essigsäure nur dunkelgelb und giebt beim Verdampfen gelbe Prismen von der Zus. $Mo_3O_{10}K_2.CNSK.4H_2O$. (C. r. **118**. 804—6. [9/4.*].)

SACHSSE.

Organische Chemie.

J. Guareschi, *Oxalsäure.* In der italienischen Pharmakopöe wird der F. der Oxalsäure irrtümlich zu 110° statt zu 160° angegeben. Diese Behauptung, die in einer dem Vf. zur Ansicht gekommenen Zeitschrift steht, ist schon deshalb unrichtig, weil sie gar nicht in der Pharmakopöe steht, und zweitens deshalb, weil auch der F. der Oxalsäure nicht bei 160° liegt. Vf. findet darin Veranlassung, sich mit den Angaben über den F. der Oxalsäure, wie sie in der Litteratur, von GAY-LUSSAC angefangen, vorliegen, zu beschäftigen. Nach BAMBERGER und ALTHAUSS schmilzt das Hydrat der Oxalsäure in seinem Krystallwasser bei 101,5°, das Anhydrid schm. bei 189,5°. Schon vorher hatten STAUB und SMITH den F. des Anhydrids zu 186 bis 187° bestimmt. Vf. hat selbst den F. der krystallisierten Säure im Einklange mit der obigen Angabe zu 101—101,5° gefunden. (Annali Chim. Farm. **19**. 213—16. April.)

SACHSSE.

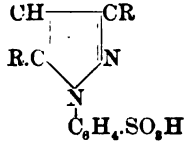
Henry B. Hill und **Robert W. Cornelison**, *Über gewisse substituierte Crotonlaktone und Mucobromsäure.* (Forts. v. S. 858.) *α-Bromcrotonlakton* wurde durch Reduktion von Brommaleylbromid mit Essigsäure u. Zinkstaub hergestellt; es bildet lange, durchsichtige Prismen von Diamantglanz und F. 77° und l. sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe und Bildung von Alkalibromid. Durch Brom wird *α*-Bromcrotonlakton in *αβ*-Dibromcrotonlakton, F. 90—91°, und Mucobromsäure verwandelt, durch Oxydationsmitel in Mucobromsäure, durch Anilin in *α-Phenylamidocrotonlakton*, F. 217—218°. Durch Zink u. H_2SO_4 wird *αβ*-Dibromcrotonlakton zu Crotonlakton reduziert. Zur Darst. von *αβ*-Dichlorcrotonlakton wurde *Mucochlorylbromid*, $C_4HCl_2O_2Br$, F. 36°, durch die Einw. von Phosphortribromid auf Mucochlorsäure bereitet und durch Zinnchlorür und HCl reduziert. Auch durch Zers. von Trichlorbrenzschleimsäure und durch die Einw. von Bromwasser auf *βγ*-Dichlorbrenzschleimsäure wurde *αβ-Dichlorcrotonlakton*, $C_4H_2Cl_2O_2$, F. 50—51°, gewonnen. Dasselbe wird noch schwieriger oxydiert, als die entsprechende Bromverb., und liefert dabei Mucochlorsäure; mit Anilin reagiert *αβ*-Dichlorcrotonlakton unter Bildung von *α-Phenylamido-β-chlorcrotonlakton*, F. 183°. HJ verwandelt das *αβ*-Dichlorcrotonlakton in *α-Jod-β-chlorcrotonlakton*, $C_4H_2ClJO_2$, F. 108—109°. Durch Zinkstaub u. Eg. wird das Dichlorlakton in *β-Chlorcrotonlakton*, $C_4H_3ClO_2$, F. 25—26°, K_{18}. 124 bis 125°, verwandelt. Das *α-Chlorcrotonlakton* kann aus *βδ*-Dichlorbrenzschleimsäure durch Reduktion des aus letzterem gebildeten Chlormaleylbromids mittels Zinkstaubreduktion gebildet werden.

Während von den bisher beschriebenen substituierten Crotonlaktonen keines in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt werden konnte, gelang es, nach Einführung der Phenoxygruppe in substituierte Crotonlaktone die Umwandlung in

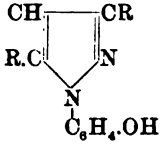
Oxysäuren zu vollziehen. *Mucophenoxybromylbromid*, $C_4H(OC_6H_5)Br_2O_2$, F. 95—96°, wurde durch Einw. von Phosphortribromid auf Mucophenoxybromsäure dargestellt und durch Zinnchlorür u. HCl zu *α-Phenoxy-β-bromcrotonlakton*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrO_2$, reduziert. Das Lakton l. sich in h. Kalilauge, und aus der Lsg. wird durch HCl die *α-Phenoxy-β-brom-γ-oxycrotonsäure*, $C_4H_4(OC_6H_5)BrO_3$, in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln gefällt. Die Säure wird beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in das Lakton verwandelt; ihr Bariumsalz hat 3 Mol. Krystallwasser. In ähnlicher Weise wurde aus Mucophenoxychlorsäure das *Mucophenoxychlorylbromid*, $C_4H(OC_6H_5)ClO_2Br$, F. 89—90°, und daraus das bei 67° schm. *α-Phenoxy-β-chlorcrotonlakton*, $C_4H_2(OC_6H_5)ClO_2$, bereitet, welches in *α-Phenoxy-β-chlor-γ-oxycrotonsäure*, $C_4H_4(OC_6H_5)ClO_3$, übergeführt wurde, deren Bariumsalz 3 Mol. W. besitzt. — Mit Phenylhydrazin reagiert *Mucobromsäure* nicht, wohl aber mit Hydroxylamin unter Bildung von *Mucobromoxim*, $C_4H_3Br_2NO_3$, welches keinen festen F. besitzt, sondern bei Erwärmung auf etwa 90° in das *Mucobromoximanhydrid*, $C_4HBr_2NO_2$, F. 117—118°, übergeführt wird; letzteres erstarrt, wenn man es über seinen F. erhitzt, bei 140° nochmals und schm. von neuem bei 218°, wobei es in das isomere *Dibrommaleïnamid* übergeführt wird. Läßt man salzsaures Hydroxylamin in methylalkoholischer Lsg. beim K. des Methylalkohols auf Mucobromsäure wirken, so entsteht der *Mucobromoximmethylester*, $C_4H_3Br_2NO_3CH_3$, F. 146—147°, welches bei höherer Erhitzung in Dibrommaleïnamid übergeht. Dieselbe Umwandlung wird auch durch Einw. von Alkalien hervorgerufen. Durch eine ammoniakalische Lsg. von Silbernitrat in A. entsteht ein Ammoniaksilbersalz von Dibrommaleïnbromid der Zus. $C_4Br_2NO_2AgNH_3$. Durch Einw. von trockenem NH_3-Gas auf eine Lsg. von Mucobromsäureäthyläther in trockenem Ä. bildet sich *Mucobromamid*, $C_4HBrO_2NH_2$, welches unter Zers. bei 170° schm. und mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Anilin nicht oder unter weitgehender Zers. reagiert. Ganz ähnliche Produkte, wie Mucobromsäure, liefert Mucochlorsäure. Das *Mucochloroxim* krystallisiert mit ½ Mol. Krystallwasser und geht bei etwa 90° in Dichlormaleïnimid, F. 175—177°, über. Der Methylester des Oxims schm. bei 135° und bildet bei höherer Erwärmung Dichlormaleïnimid. *Mucochloramid* hat F. 166°. Mucophenoxybromsäure giebt mit Hydroxylamin *Mucophenoxybromoxim*, $C_4H_3(OC_6H_5)BrNO_3$, u. Mucophenoxychlorsäure giebt *Mucophenoxychloroxim*, welche unter Zers. schmelzen. Die alkal. Lsg. des Mucophenoxybromoxims giebt beim Ansäuern Phenoxybrommaleïnsäure. (Amer. Chem. J. **16**. 277—307. April. Harvard College.) BODLÄNDER.

L. Claisen und **P. Roosen**, II. *Über einige Sulfophenyl- und Oxyphenylpyrazole.* Die p-Sulfosäure des Phenylhydrazins, $NH_2—NH—C_6H_4—SO_3H(p)$, wirkt auf 1,3-Diketone unter Bildung von *Pyrazolsulfosäuren* (I.), welche beim Schmelzen mit Kali in *Phenole* der *Phenylpyrazolreihe* (II.) umgewandelt werden.

I.



II.

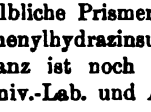


Zur Darst. der Phenylhydrazin-p-sulfosäure eignet sich am besten die Vorschrift von v. RICHTER und GALLINECK in kleiner Abänderung. Man tropft Phenylhydrazin (20 g) in engl. Schwefelsäure unter Umrühren u. Kühlen, zerreibt fein die Mischung, erwärmt (80°, ¼ Stunde) unter häufigem Schütteln und trägt die erkaltete, honiggelbe Lsg. in W. (gleiches Volum) ein. Dargestellte Verbb.: 1. *(1)-Parasulfophenyl-(3,5)-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$ (F. über 280°, rhombische, hemimorphe, diamantglänzende Krystalle, vorwiegend Prismen aus h. W., wl. in k. W.), erhalten aus Acetylaceton (10 g), Phenylhydrazin-p-sulfosäure (19 g) und W. (80 g) durch Erwärmen, giebt ein in W. ll., in A. swl. Natriumsalz (glänzende Blättchen), wird beim Schmelzen mit

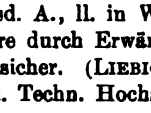
KOH in *(1)-Paraoxyphenyl-(3,5)-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2O$ (F. 166°, farblose Nadeln aus h. W., kaum l. in k. W., ll. in A., Ä.), verwandelt. Die *Acetylverbindung*, $C_{11}H_{11}N_2O(C_2H_3O)$ (farblose Blättchen aus A.), schm. bei 69°. — 2. *(1)-(p)-Sulfophenylmethylphenylpyrazol*, $[(p)\text{-}SO_3H\text{—}C_6H_4]^1\text{—}C_3HN_2(CH_3)(C_6H_5)$ (farblose Prismen aus sd. W.), erhalten aus Benzoylaceton u. Phenylhydrazinsulfosäure durch Erwärmen mit W. (20-faches Gewicht), liefert beim Schmelzen mit Kali *(1)-p-Oxyphenylmethylphenylpyrazol*, $(p)\text{-}HO\text{—}C_6H_4\text{—}C_3HN_2(CH_3)(C_6H_5)$ (F. 206°, Rhomboeder aus A., wl. in k. A., zll. in h. A.). Letzteres gab ein in silberglänzenden, rechtwinkeligen Blättchen krystallisierendes *Kaliumsalz* und die *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}N_2O$ (F. 133°, Prismen aus w. A.). — 3. *(1)-p-Sulfophenylmethylpyrazol*, $[(p)\text{-}SO_3H.C_6H_4]^1C_3H_2N_2(CH_3)$ (etwas gelbliche Prismen aus sd. A., ll. in W.), erhalten aus Natriumoxymethylenaceton u. Phenylhydrazinsulfosäure durch Erwärmen mit W. Die Einheitlichkeit dieser Substanz ist noch nicht sicher. (LIEBIG's Ann. **278**. 296—302. 14/3. [2/1.] München. Univ.-Lab. und Aachen. Techn. Hochsch.) WACHTER.

R. v. Rothenburg, *Über 5-Methylpyrazol.* Aus Acetessigaldehyd u. Hydrazinhydrat entsteht das bereits von MARCHETTI dargestellte *5-Methylpyrazol* (I.), K. gegen 200°, dessen Chlorhydrat und Sulfat ll. sind, dessen Chloroplatinat mit $2H_2O$ krystallisiert, dessen Pikrat bei 144° schmilzt. Durch Oxydation wird das Methylpyrazol in *Pyrazol-5-carbonsäure*, F. 215—216°, das letztere bei starkem Erhitzen in Pyrazol übergeführt. Da das *5-Methylpyrazolin* (II.), K. gegen 180°, aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat durch Oxydation in ein gleichfalls öliges Methylpyrazol verwandelt wird, spricht Vf. das Methylpyrazol aus Acetessigaldehyd als 5-Methylpyrazol an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 955—56. 23/4. [21/3.].) FROMM.

I.

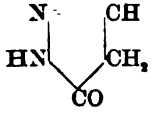


II.

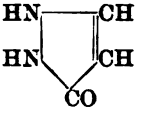


R. v. Rothenburg, *Nomenklatur der Pyrazolone.* Vf. schlägt vor, das 5-Pyrazolon (I.) *Pyrazolon* und das 3-Pyrazolon (II.) *Isopyrazolon* zu benennen und die Substituenten nach Formel III. zu zählen, da die alte, von L. KNORR vorgeschlagene Nomenklatur bei prinzipieller Durchführung auf Schwierigkeiten stößt.

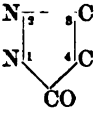
I.



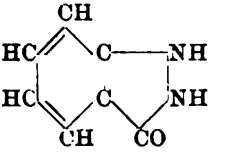
II.



III.



IV.



Nicht L. KNORR, sondern E. FISCHER hat das erste Pyrazolon dargestellt, nämlich das Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure (IV.), das *(3,4)-Benzoisopyrazolon*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 957—58. 23/4. [21/3.].) FROMM.

H. N. Warren, *Die Darstellung von Cyaniden.* Durch Reduktion von Kaliumnitrat erhält man wegen der grofsen Mengen abzuspaltenden Sauerstoffs nur geringe Mengen von Cyaniden. Bessere Resultate geben Nitrite, die beim Glühen mit Seignettesalz 5%, mit wasserfreiem Natriumacetat 30%, mit Weizenmehl 15% der theoretischen Menge Cyanid liefern. Sehr schwankende Resultate giebt die Erhitzung von Rhodaniden mit Kalk und Kohle nach der Gleichung:

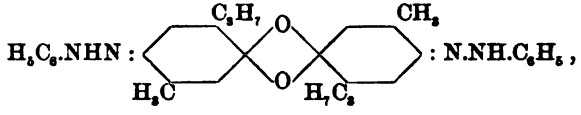
$$KCNS + CaO + C = KCN + CaS + CO,$$

wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, die Temperatur zu regulieren. Der Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs beim Veraschen von Stickstoffverbb. in Ggw. von Kalk

oder Baryt mehr Cyanide gebildet werden, als bei Ggw. von Alkalien. (Chem. News **69**. 186—87. 20/4.) BODLÄNDER.

Samuel C. Hooker und **J. G. Walsh jun.**, *Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate.* II. *Dinaphtyldichinon.* (Forts. v. S. 384.) O. KORN giebt an (1884), daſs bei der Oxydation alkal. Lsgg. von Dinaphtyldichinon durch den Luftsauerstoff ein hellgelbes Produkt entsteht, welches ein Dihydroxydinaphtyldichinon sei. Die früheren Unterss. von HOOKER haben aber ergeben, daſs hellgelbe Chinone aus β-Naphtachinonderivaten nur unter Umwandlung in α-Naphtachinonderivate entstehen, und dies lieſs eine Revision von KORN's Unters. wünschenswert erscheinen. Hierbei ergab sich, daſs das nach den Angaben von KORN dargestellte Produkt nicht die angegebene Struktur hat, sondern daſs es das *β-Hydroxy-α-naphtachinon* ist. Die durch KORN dem von ihm dargestellten Körper zugeschriebenen Eigenschaften und auch die Zus. bestätigen, daſs KORN das β-Hydroxy-α-naphtachinon in Händen hatte; nur wird von KORN statt 245—250° als F. 199—191° angegeben. (J. Chem. Soc. London **65**. 321—24. April. Philadelphia.) BODLÄNDER.

K. Lagodzinski u. **M. Mateescu**, *Über die Konstitution des Polythymochinons.* (Vorl. Mitt.) Vff. erhalten auf kryoskopischem Wege Zahlen, die scharf für das verdoppelte Molekül sprechen, und schlagen für den in Frage kommenden Körper daher den neuen Namen *Bithymochinon* vor. Dem Hydrazon, das nach LIEBERMANN und ILINSKI aus dem Bithymochinon durch Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin entsteht, geben Vff. die Formel:



da sie aus den Mutterlaugen desselben das von MAZZARA und POSETTO dargestellte *Benzolazothymol*, $C_6H_5N : N.C_6H_3\langle^{CH_3}_{OH}{}^{C_3H_7}$, als salzsaures Salz isolieren können. Vff. nehmen an, daſs das Dihydrazon durch HCl bei der Rk. in das hypothetische Thymochinonhydrazon gespalten wird, und daſs das letztere sich in die Oxyazoverb. umlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 958—61. 23/4. [17/3.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

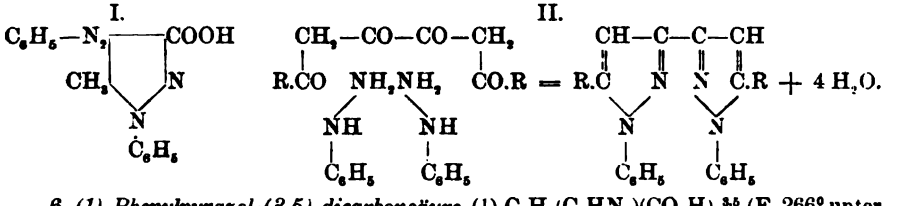
H. Cousin, *Einwirkung der Halogene auf Homobrenzcatechin.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lsg. von Homobrenzcatechin in Eg. erhält man *Trichlorhomobrenzcatechin*, $C_6Cl_3.CH_3.(OH)_2$. Dasselbe bildet feine, weiſse Nadeln, die sich am Lichte braun färben, unl. in W., l. in Ä., A. und sd. Essigsäure. Die Substanz kann Krystallwasser aufnehmen, die sie aber im Vakuum leicht verliert. F. der wasserfreien Verb. 179—180°, bei stärkerem Erhitzen teilweise flüchtig. Setzt man die Einw. des Chlors länger fort, wobei man durch Temperaturerhöhung dafür sorgt, daſs keine Ausscheidung erfolgt, so wird die Lsg. dunkelrot, und es scheiden sich dann lebhaft rote Blättchen ab. Diese Verb. ist $C_7H_3Cl_3O_2$ und ist aus dem Trichlorhomobrenzcatechin durch Entziehung von Wasserstoff entstanden. Sie entspricht der Verb., die ZINKE und KÜSTER (**88**. 1382) aus Tetrachlorbrenzcatechin erhalten haben, u. kann als ein vom Homobrenzcatechin abstammendes *Trichlor-o-chinon* angesehen werden. Statt Chlor als Mittel zur Entziehung von H anzuwenden, wendet man besser Salpetersäure an. Die in Rede stehende Verb. ist unl. in W., l. in A., Ä. u. sd. Essigsäure, F. 97—98°. — Ganz die entsprechende Verb. *Tribromhomobrenzcatechin*, $C_6Br_3.CH_3.(OH)_2$, erhält man durch Einw. von Brom. Die Verb. bildet seideglänzende Nadeln, die sich auch am Lichte braun färben, F. 162—164°. Durch weitere Einw. von Brom, besser durch Einw. von Salpetersäure, entsteht ein *Tribrom-o-chinon* des Homobrenz-

catechins, $C_7H_8Br_2O_2$, F. 117—118°. Jod ist auf Homobrenzcatechin ohne Einw. (C. r. **118**. 809—11. [9/4.*].) SACHSSE.

L. Claisen und **P. Roosen**, *I. Über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton und auf Acetonoxalsäure.* Da Oxymethylenaceton nur als Salz beständig ist, wurde dessen Natriumverb. (108 g) (erhalten mittels Na und Ameisenäther; äther. Lsg.) zur Darst. des Pyrazols in Eiswasser gelöst und mit abgekühlter Lsg. von Phenylhydrazin (108 g) in Eg. (120 g) versetzt. Aus dem sich abscheidenden gelben Öl wurde ein farbloses Produkt herausfraktioniert (K. 254—257° bei 725 mm), welches in einer Kältemischung partiell *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$ (F. 37°, K. 254—255° bei 720 mm, Faden bis 200° im Dampf, identisch mit der Verb. von KNORR, **88**. I. 288), ausschied. Der flüssig bleibende Teil enthielt (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol (s. u.).

Das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol giebt das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$ (schm. unter Zers., F. 153°, krystallwasserhaltig, F. 173°, wasserfrei, hellgelbe Nadeln), ferner das *Jodmethylat*, $(C_{10}H_{10}N_2)CH_3J$ (F. 144°, Würfelchen, zll. in A., wl. in Ä.), wird mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu *(1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure*, (1)-C_6H_5—($C_3H_2N_2$)—COOH-(3) (F. 146°, seideglänzende Nadeln, wl. in k. W., sll. in A., Ä.), oxydiert. Derivate der letzteren: 1. *Silbersalz*, $C_{10}H_7N_2O_2Ag$, gallertartiger, beim Erhitzen pulveriger Nd.; 2. *Methyläther*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$ (F. 77°, farblose Nadeln, ll. in A.).

Aus Acetonoxaläther, resp. auch freier Acetonoxalsäure erhielten Vff. mittels Phenylhydrazin die *(1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(3)-carbonsäure*, (1)-C_6H_5—(C_3HN_2)$(CH_3)^5(CO_2H)^3$ + H_2O (F. 106°, Prismen und Nadeln aus W., wasserfrei, F. 136°, Z. 200° unter CO_2-Entw., zl. in sd. W., ll. in A., glänzende Täfelchen aus Ä.). Dieselbe wird bei der Dest. völlig in Kohlensäure und Phenylmethylpyrazol zerlegt und liefert folgende Derivate: 1. *Silbersalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Ag$, gelatinöser Nd.; 2. *Natriumsalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Na$, zunächst farbloser, dicker Sirup, erstarrt im Vakuum zu weißer M., nach TAPPEINER und CANNÉ weniger giftig als Antipyrin, stark harntreibend, hat keine temperaturherabsetzende Wirkung; 3. *Methyläther*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (K. 255—256° bei 109 mm, Öl); 4. *Amid*, $C_{11}H_{11}N_3O$ (F. 146°, Säulen, reichlich l. in h. W., wl. in k. W.); 5. *Benzolazoderivat* (I.), $C_{17}H_{14}N_4O_2$ (F. 206—207° unter Gasentw., atlasglzd., gelbe Nädelchen aus w. A.), erhalten von THEOBALD durch successive Einw. von Diazobenzolchlorid und von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure:



6. *(1)-Phenylpyrazol-(3,5)-dicarbonsäure*, (1)-$C_6H_5(C_3HN_2)(CO_2H)_2^{3,5}$ (F. 266° unter Zers. und Gasentw., Kugeln von Nadeln und Blättchen, l. in h. A., sd. Eg., mäßig l. in sd. W., s. auch BALBIANO), erhalten durch Oxydation einer sd. wss. Lsg. von (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(3)-carbonsäure bei Ggw. von Ätznatron mittels $KMnO_4$, giebt das *Silbersalz*, $C_{11}H_6N_2O_4Ag_2$, den *Dimethyläther*, $C_{13}H_{12}N_2O_4$ (F. 127—128°, seidenglänzende Nadeln) und das *Diamid*, $C_{11}H_{10}N_4O_2$ (F. 190°, Tafeln, ll. in A.).

Als Nebenprodukt tritt bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol-(5)-carbonsäure*, (1)-C_6H_5—(C_3HN_2)$(CH_3)^5(CO_2H)^5$ (F. 189—190°, Nadeln, federförmig, aus sd. W.), auf, welche als Derivate ergab: 1. *Silbersalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Ag$, farblose Prismen aus h. W.; 2. *Methyläther*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (F. 65 bis 66°, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol); 3. *Amid*, $C_{11}H_{11}N_3O$ (F. 181°, farblose Prismen).

Umwandlung der beiden Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren in die entsprechenden Phenylmethylpyrazole. Die (3)-Methyl-(5)-carbonsäure (F. 189—190°) lieferte bei langsamer Dest. das KNORR'sche *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol* (F. 37°).

Die (5)-Methyl-(3)-carbonsäure führt bei der Spaltung durch Dest. zu *(1)-Phenyl-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$ (K. 144—145° bei 19 mm, K. 254—255° bei 720 mm, Thermometer bis 200° im Dampf, D^{15}. 1,085, farblose Fl.), welches als Derivate lieferte: 1. *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$ (wasserfrei, F. 171° unter Zers., hellgelbe Nadeln); 2. *Jodmethylat*, $(C_{10}H_{10}N_2).CH_3J$ (F. 296° unter Zers., Täfelchen aus A.); 3. *Jodäthylat*, $(C_{10}H_{10}N_2).C_2H_5J$ (F. 208°, weifse Nadeln, zll. in A.); 4. *(1)-Phenylpyrazol-(5)-monocarbonsäure*, (1)-C_6H_5—($C_3H_2N_2$)—CO_2H-(5) (F. 183°, weifse Nadeln aus sd. W., ll. in A., Ä.), erhalten durch Oxydation des (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazols mittels $KMnO_4$ bei Ggw. von KOH, giebt das *Silbersalz*, $C_{10}H_7N_2O_2Ag$ (weifser Nd.) und den *Methyläther*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$ (F. 67°, Nadeln).

Bei der Unters. der Frage, welche der zwei isomeren Monocarbonsäuren beim Erhitzen der (1)-Phenylpyrazol-(3,5)-dicarbonsäure gebildet wird, zeigte sich, dafs dieses die (1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure (F. 146°, s. o.) ist. Das Calciumsalz der letzteren entsteht auch allein beim Erhitzen (270°) des sauren Calciumsalzes der Dicarbonsäure.

Anschliefsend an die aus Acetonoxalsäure erhaltenen Pyrazolderivate erwähnen Vff. die ebenfalls der Pyrazolreihe angehörenden und von HORI aus den Oxalyldiketonen, R—CO—CH_2—CO—CO—CH_2—CO.R, und Phenylhydrazin erhaltenen Körper. Es verbinden sich zwei Mol. Phenylhydrazin mit einem Mol. Oxalyldiketon unter Austritt von vier Mol. W., indem in Analogie der Rk. bei Acetonoxalsäure die Amidogruppe wohl fast ausschliefslich in das der Oxalsäure entstammende Ketoncarbonyl eingreift. Nach dem Reaktionsschema (II.) resultieren hierbei *Di-(1)-phenyl-di-(5)-alkyl-(3,3)-dipyrazole.*

Es wurden dargestellt: 1. *Di-(1)-phenyl-di-(5)-methyl-(3,3)-dipyrazol*, $C_{20}H_{18}N_4$ (F. 142°, farblose Nadeln, ll. in A., Chlf., l. in Ä.), erhalten aus Oxalyldiaceton, $(C_2O_2)(CH_2.CO.CH_3)_2$, in Eisessiglsg. mittels Phenylhydrazin; 2. *Di-(1)-phenyl-di-(5)-phenyl-(3,3)-dipyrazol*, $C_{30}H_{22}N_4$ (F. 232°, farblose Nadeln, wl. in Ä., ll. in Chlf.), aus Oxalyldiacetophenon, $(C_2O_2)(CH_2.CO.C_6H_5)_2$, und Phenylhydrazin in Eg. (LIEBIG's Ann. **278**. 274—96. 14/3. [2/1.] München. Univ.-Lab. und Aachen. Techn. Hochsch.) WACHTER.

William A. Tilden und **Martin O. Forster**, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen.* THIELE hat gezeigt (S. 581), dafs Tetramethyläthylen mit Nitroxylchlorid eine Nitrosoverb. von blauer Farbe giebt, der nur die Konstitution $Cl(CH_3)_2C.C(CH_3)_2NO$ zukommen kann. Es ist wahrscheinlich, dafs die wirklichen Mononitrosoverbb. blaue Farbe haben, und dafs die eine Nitrosogruppe enthaltenden farblosen Verbb. entweder zu den Oximen gehören oder eine andere unbekannte Konstitution besitzen. Die blaue Farbe tritt vorübergehend, auch während der von TILDEN und SUDBOROUGH (**93**. I. 635) beschriebenen Einw. von Nitrosylchlorid oder von salpetriger Säure auf manche ungesättigte Verbb. auf, und hierbei ist die Bildung wahrer Nitrosoverbb. wahrscheinlich das erste Stadium der Reaktion, während die später entstehenden farblosen Verbb. meist Oxime sind. Dafs die Produkte der Einw. von Nitrosochlorid auf Propylen, Butylen und Amylen wirklich Oxime sind, wird dadurch bewiesen, dafs sie durch spontane Zers. in Ggw. von W. oder beim Kochen mit Lösungsmitteln Hydroxylaminhydrochlorid liefern. Das *Amylennitrosochlorid*, F. 74—75°, giebt beim Erhitzen mit W. im zugeschmolzenen Rohr fast die theoretische Menge salzsauren Hydroxylamins. Mit Piperidin giebt Amylennitrosochlorid das bei 96—97° schm. *Nitrolpiperidin* $\begin{matrix} C_5H_{10}N.C(CH_3)_2 \\ HON:C.CH_3 \end{matrix}$.

Hexylen giebt mit Nitrosylchlorid eine leicht unter Abspaltung von Hydroxylamin sich zersetzende Substanz. Ebenso verhält sich *Caprylen*. *Stilben* giebt ein teilweise chloriertes, bei 138—139° unter Gasentwickelung schm. Produkt, das kein Hydroxylamin abspaltet. *Phenanthren* giebt ein chlorhaltiges, stickstoffhaltiges Prod., wahrscheinlich Dichlorphenanthrachinon. *Acenaphtylen* reagiert mit Nitrosylchlorid nicht; auch *ω-Nitrocinnamen*, $NO_2.CH:CH.C_6H_5$, wird durch Nitrosylchlorid nicht angegriffen. *Crotonsäure* giebt wahrscheinlich zuerst ein Additionsprodukt; dieses aber wird unter Entw. von CO_2 und Bildung von Propylennitrosochlorid zersetzt, welches in Ggw. von W. Hydroxylamin abspaltet; ebenso verhält sich *Isocrotonsäure*. *Ölsäure* und *Elaidinsäure* geben mit Nitrosylchlorid anscheinend das nämliche bei 99—100° schm. Prod. $C_{18}H_{34}O_2NOCl$, welches kein Hydroxylamin abspaltet. *Zimmtsäure* giebt kein Additionsprodukt mit Nitrosylchlorid, sondern eine bei 157° schm. in weifsen Tafeln krystallisierende Substanz, die keinen Stickstoff und 28,02% Chlor enthält. *Anethol* wird durch Nitrosylchlorid in das bei 127° unter Zers. schm. Additionsprodukt $C_{10}H_{12}O.NOCl$ verwandelt, welches in Chlf. und Bzl. ll., in Ä. zl., in A. unl. ist, und beim Kochen mit HCl kein Hydroxylamin abspaltet. *Eugenol* verbindet sich mit Nitrosylchlorid nicht, ebensowenig dessen Äthyläther. Während *Safrol* keine Verb. mit Nitrosylchlorid eingeht, wird *Isosafrol* dadurch in die farblose, bei 150° unter Zers. schm. Verb. $C_{10}H_{10}O_2.NOCl$ umgewandelt, die kein Hydroxylamin abspaltet. Von *Fumar-* und *Maleïnsäure* konnten keine Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid erhalten werden. — Es scheint, dafs die Nachbarschaft einer Nitro- oder Carboxylgruppe zum Äthylenkohlenstoffatom die Addition von Nitrosylchlorid verhindert. Manche von den besprochenen Körpern, die mit Nitrosylchlorid nicht reagieren, addieren schnell Brom, Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid haben keinen befördernden Einfluſs auf die Rk. mit Nitrosylchlorid. (J. Chem. Soc. London **65**. 324—35. April. Birmingham.) BODLÄNDER.

J. L. Beeson, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen.* VIII. *Untersuchung über den Einfluſs der Salze von Diazobenzol auf Methyl- und Äthylalkohol unter verschiedenen Bedingungen.* (Forts. v. SHOBER, **93**. II. 575.) Wird Diazobenzolnitrat mit Methylalkohol bei Zimmertemperatur oder beim K. des A. zers., so entsteht nur das Methoxylprodukt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + CH_3OH = C_6H_5OCH_3 + N_2 + HNO_3.$$

Dagegen findet kein Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff statt. Bei derselben Rk. entsteht auch *o-Nitrophenol*, wahrscheinlich infolge einer Umlagerung des Diazobenzolnitrats unter Entwickelung von Stickstoff. Durch die im Laufe der Rk. frei gewordene HNO_3 wird ein Teil des o-Nitrophenols in *2 : 4-Dinitrophenol* verwandelt. *Nitrophenol* bildet sich nur in Ggw. einer kleinen Menge W. im Methylalkohol, wodurch zuerst Phenol u. darauf durch die Einw. des HNO_3 o- u. p-Nitrophenol entsteht. Bei der Zers. von Diazobenzolnitrat durch Äthylalkohol vermehrte eine Temperaturerhöhung die Äthoxylreaktion, während bei niedrigerer Temperatur die Wasserstoffreaktion stärker war. Die Ggw. einer kleinen Menge W. vermehrte die Menge des Äthoxylprod. Ggw. eines kleinen Überschusses von Alkali begünstigte bei der Zers. durch Methyl- und Äthylalkohol die Wasserstoffreaktion. Zinkstaub begünstigte bei der Zers. von Diazobenzolnitrat und -sulfat durch beide Alkohole die Wasserstoffreaktion. Die Zers. von Diazobenzolnitrat mit einer Lsg. von Natriummethylat in Methylalkohol und von Natriumäthylat in Äthylalkohol gab *Diphenyl* und Benzol. Es scheinen in den drei letzten Fällen 2 Rkk. stattzufinden, eine zwischen dem Diazosalz und der neutralisierenden Substanz, welcher zur Diphenylrk. Veranlassung giebt, z. B. nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N_2NO_3 + 2NaOCH_3 = C_6H_5.C_6H_5 + 2N_2 + 2NaNO_3 + 2O.CH_2,$$

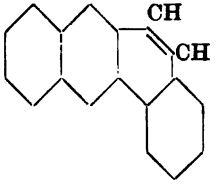
wobei die beiden Methoxylreste unter Bildung von Methylalkohol und Formaldehyd zusammentreten, und eine zweite zwischen dem Diazosalz und dem A., welche die Wasserstoffreaktion giebt. Letztere tritt vermutlich ein, weil eine saure Rk. des Mediums durch die Alkalien, das Zink oder das Natriumalkylat verhindert wird. Die Zers. von Diazobenzolsulfat durch Methylalkohol erfolgte unter ausschliefslicher Bildung des Alkoxylproduktes. (Amer. Chem. J. **16**. 235—54. April. Johns Hopkins Univ. Lab. v. Remsen.) Bodländer.

Hugo Schiff und **A. Ostrogovich**, *Ureïde des Phenyloxamäthans* (vgl. S. 585). p-Amidophenylurethan und Oxaläther bilden *Urethanophenyloxamäthan* (I.), F. 131 bis 132°, welches durch alkoh. NH_3 in *Urethanophenyloxamid*, F. 301—302°, und durch Anilin in das entsprechende Anilid, F. 351° korr., übergeführt wird. — p-Amidophenylharnstoff bildet mit Oxaläther *Uramidophenyloxamäthan* (II.), F. 210—211°,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH.C_2O_2.OC_2H_5\\NH.COOC_2H_5\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}NH.C_2O_2.OC_2H_5\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$

dessen Amid ein in sd. A. unl. unschmelzbares Pulver bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 961—63. 23/4. [4/4.] Florenz. Univ.-Lab.) Fromm.

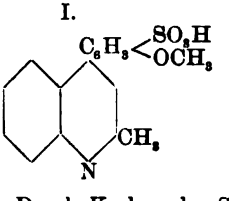
C. Graebe, *Über Chrysen und Chrysofluoren*. α-Benzylnaphtalin durch glühende Röhren geleitet, bildet einen KW-stoff, der, über die Pikrinsäureverb., F. 122,5°, gereinigt, als *Isochrysofluoren (1-2- oder 1-8-Naphtylenphenylenmethan)*, F. 76°, angesprochen wird; durch Oxydation entsteht daraus ein niedrig schm. rotes Keton. β-Benzylnaphtalin liefert bei dieser Rk. einen KW-stoff, der sich durch seinen F. 186—187° u. seine Überführbarkeit in Chrysoketon, F. 130°, als identisch mit *Chrysofluoren* erweist. — Da aus dem Chrysochinon bei der Behandlung mit Natronkalk neben einem KW-stoff, der sich als *β-Phenylnaphtalin* erweist, dasselbe *Chrysofluoren* entsteht,

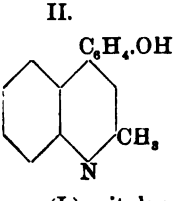


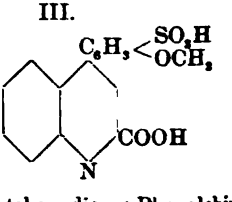
glaubt Vf., die nebenstehende Formel als die wahrscheinlichste für das *Chrysen* erklären zu müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 952—55. 23/4. [27/3.] Genf. Univ.-Labor.) Fromm.

E. Besthorn und **G. Jaeglé**, *Über das γ-p-Oxyphenylchinolin*. Zur Stütze der Ansicht von Königs (**93**. I. 888), dafs der zuletzt von ihm aus Apocinchen erhaltene Körper ein Phenolchinolin sei, mufsten die drei isomeren γ-Phenolchinoline mit demselben verglichen werden. Alle drei wurden schon von Königs und Nef (**87**. 519) dargestellt, aber eine in nicht genügender Menge, so dafs Vff. die synthetische Darst. der drei isomeren γ-Phenolchinoline unternahmen.

Als Ausgangsverbb. dienten die drei isomeren Methoxyacetophenone, welche in die Benzoylacetone, diese in die Anilide und diese mittels konz. H_2SO_4 in die Sulfosäuren der γ-Methoxyphenylchinaldine (I.) übergeführt wurden.

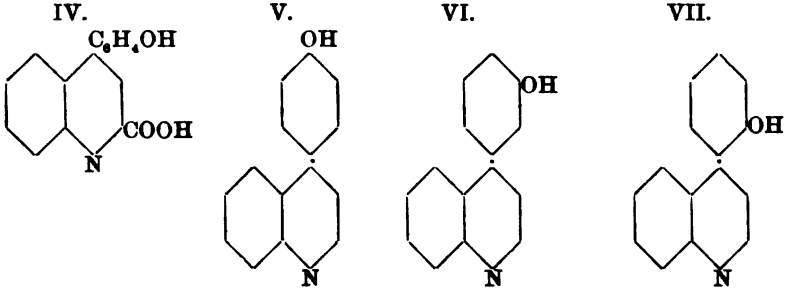
I. 

II. 

III. 

Durch Kochen der Sulfosäuren (I.) mit konz. HBr entstehen die γ-Phenolchinaldine (II.). Beim Behandeln der Sulfosäuren (I.) nach dem Verf. von Königs und

Busch (**90**. II. 754) resultieren die Benzylidenverbb., welche nach dem Lösen in verd. Soda mittels Permanganat zu den Sulfosäuren der γ-Methoxyphenylchinolin-α-carbonsäuren (III.) oxydiert werden. Letztere Sulfosäuren liefern beim Kochen mit konz. HBr die γ-Oxyphenylchinolin-α-carbonsäuren (IV.), die beim Erhitzen über F. unter Abspaltung von CO_2 die γ-Phenolchinoline (V., VI. u. VII.) geben.



Das *γ-p-Oxyphenylchinolin* (V.), $C_{15}H_{11}NO$ (F. 243°), erhalten von dem p-Methoxyacetophenon ausgehend, erwies sich identisch mit dem Py-3-α-phenolchinolin (Königs und Nef; **87**. 519). Das *γ-m-Oxyphenylchinolin* (VI.), $C_{15}H_{11}NO$, erhalten aus dem m-Methoxyacetophenon, ist mit dem Py-3-β-phenolchinolin (**87**. 519) identisch. Beide Phenolchinoline stimmten in ihren Eigenschaften nicht mit dem Abbauprod. aus dem Apocinchen überein. Es mufste daher letzteres Abbauprod. das *γ-o-Oxyphenylchinolin* (VII.) sein u. aus dem o-Äthoxyacetophenon erhalten werden, was auch von einem der Vff. und Banzhaf festgestellt wurde.

Im experimentellen Teile werden von Vffn. die Daten zur Darst. des γ-p-Oxyphenylchinaldins u. des γ-p-Oxyphenylchinolins (s. o.) gegeben. Die hierbei beschriebenen Verbb. sind: 1. p-*Methoxybenzoylaceton*, $CH_3O.C_6H_4CO.CH_2.CO.CH_3$ (F. 54,5°, weifs, krystall. aus wss. Lsg. des Na-Salzes mittels Essigsäure) giebt das *Anilid* $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3$ (F. 111—112°, hellgelb, krystallin., zll. in den meisten Lösungsmitteln; unl. in W.). Letzteres wird mittels konz. H_2SO_4 zu *γ-p-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure* (weifse Nädelchen, l. in viel h. W.) kondensiert, welche beim Kochen mit konz. HBr in *γ-p-Oxyphenylchinaldin*, $C_{16}H_{13}NO$ (F. 255°, Kryställchen aus absol. A.), verwandelt wird. — 2. *Benzylidenverbindung der γ-p-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure* (gelb, flockig). — 3. γ-p-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure, wegen der Leichtlöslichkeit nicht isoliert. — 4. *γ-p-Oxyphenylchinolin-α-carbonsäure*, $C_{16}H_{11}NO_3$ (F. 234 bis 235°, unter CO_2-Entwicklung, gelbe Nädelchen aus h. W.), giebt beim Erhitzen (250°) das *γ-p-Oxyphenylchinolin* (V.) (s. o.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 907—14. 9/4. [24/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wachter.

Wilhelm Königs, *Über hydrolytische Spaltungen des Chinens und Cinchens.* Die Anhydrobasen der Chinaalkaloide, Chinen und Cinchen, zeigen in mancher Beziehung eine gröfsere Reaktionsfähigkeit, als die Pflanzenbasen, aus welchen sie entstanden sind. Chinen und Cinchen lassen sich nach zwei Richtungen spalten, und zwar liefern sie beim Kochen mit konz. HBr unter Aufnahme von einem Mol. H_2O u. Abspaltung von Ammoniak Derivate des γ-Phenylchinolins (Apochinen und Apocinchen) nach den Gleichungen:

$$\text{Cinchen } C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = \text{Apocinchen } C_{19}H_{19}NO + NH_3.$$
$$\text{Chinen } C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2 + H_2O + HBr = \text{Apochinen } C_{19}H_{19}NO_2 + CH_3Br + NH_3.$$

Beim Erhitzen von Cinchen oder Chinen mit 25%iger wss. Phosphorsäure auf 170—180° (Rohr; 8—10 Std.) zerfallen dieselben unter Aufnahme von zwei Mol. W.

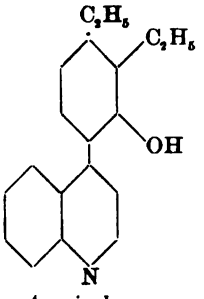
in Lepidin, resp. p-Methoxylepidin und in Merochinen, $C_9H_{15}NO_2$ (ll., krystallisiert), nach den Gleichungen:

$$C_{19}H_{20}N_2 + 2H_2O = \text{Lepidin } C_{10}H_9N + C_9H_{15}NO_2.$$
$$C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2 + 2H_2O = \text{p-Methoxylepidin, } C_{10}H_8(OCH_3)N + C_9H_{15}NO_2.$$

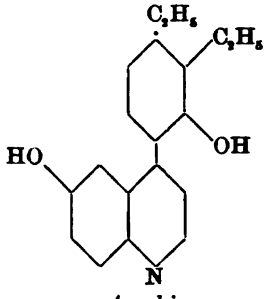
Den Namen Merochinen wählte Vf., weil dieser Körper einen Teil (μέρος) des Chinenmoleküls enthält.

Die Spaltung mittels Phosphorsäure erfolgt namentlich beim Cinchen weit glatter, als mittels Halogenwasserstoffsäuren.

Apocinchen und Apochinen haben sehr wahrscheinlich folgende Konstitutionsformeln:



Apocinchen



Apochinen.

Aus der schrittweisen Oxydation (Vf. **93**. I. 888) des Äthyläthers des Apocinchens zu Äthylapocinchensäure, $C_9H_6N.C_6H_2(C_2H_5)(CO_2H)(OC_2H_5)$, Lakton der Äthylapocinchensäure, $C_9H_6N.C_6H_2\overset{CH.CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\!-\!COO(OC_2H_5)$, u. Chinolinphenetoldicarbonsäure, $C_9H_6N.C_6H_2(CO_2H)_2(OC_2H_5)$ (Carboxyle in o-Stellung, da leicht ein inneres Anhydrid bildend), ergiebt sich die Anwesenheit zweier direkt benachbarter Äthyle in Apocinchen, und zwar eingefügt dem außerhalb des Chinolinrestes befindlichen Benzolrest.

Da ferner das von E. Besthorn aus o-Methoxybenzoylaceton über o-Methoxy-γ-phenylchinaldin gewonnene o-Oxy-γ-phenylchinolin mit dem vom Vf. durch Abbau des Apocinchens erhaltenen Phenolchinolin identisch ist, so ist der Zusammenhang des Apocinchens mit dem γ-Phenylchinolin nachgewiesen. Das Hydroxyl muß sich daher auch in der o-Stellung zur Bindestelle des Phenolrestes mit dem Chinolinrest befinden. Das aus Apocinchen gewonnene Amidoapocinchen (F. 220°) wird zu Cinchoninsäure mittels schwefelsaurer Chromsäurelsg. oxydiert und enthält daher die Amidogruppe außerhalb des Chinolinrestes. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure färbt sich Amidoapocinchen dunkelrot (Chinon?), beim weiteren Zusatz von schwefliger Säure hellgelb (Hydrochinon). Rührt letztere Färbung von Chinonbildung her, so dürfte die p-Stelle zum Hydroxyl im Apocinchen bloß durch Wasserstoff, im Amidoapocinchen durch die Amidogruppe besetzt sein.

Vf. gelang es, das Apochinen in Apocinchen überzuführen, und zwar durch Erhitzen (240—250°) von Apochinen mit Chlorzinkammoniak u. Salmiak und Ersetzen der Amidogruppe im resultierenden Bz-4-Amidoapocinchen durch Wasserstoff nach dem Verf. von E. Fischer und Jennigs (**93**. II. 809). Es erhält hierdurch die Apochinenformel (s. o.) denselben Grad von Wahrscheinlichkeit, wie die Formel des Apocinchens. Das Apocinchen läßt sich nun sowohl aus dem Cinchen, wie aus dem Chinen — mittels des Apochinens — gewinnen, und leiten sich demnach die genannten vier Chinaalkaloide vom Cinchen ab.

Das *Merochinen*, $C_9H_{15}NO_2$ (F. 222°, farbl. Nädelchen aus Methylalkohol; wss. Lsg. neutral; Fällungen mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien), ist dem Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$ (F. ?) (Skravp und Mitarbeiter, **88.** 1485; **89.** I. 587. 588; **89.** II. 333) sehr ähnlich. Vf. stellt Derivate beider Verbb. zum Vergleiche kurz tabellarisch nebeneinander.

Derivate des Merochinons: 1. *HCl-Salz* (krystallisiert nicht). — 2. *$HAuCl_4$-Salz* (F. ca. 142° unter Zers.; Krystalle). — 3. *HCl-Salz des Äthyläthers* (F. 165°, Krystalle). — 4. *Acetylverb.* (F. 110°, Krystalle; einbasische Säure). — 5. *Nitrosoverb.* (F. ca. 67°, Krystalle); giebt nicht die Liebermann'sche Rk., dagegen die Verb. $[C_9H_{18}(NO)NO_2]_2Ca + 2\,aq$. Mit Metalloxyden bildet Merochinon nicht gut charakterisierte Salze. Die Nitroso- u. Acetylverbb. sind ausgesprochen einbasische Säuren, Merochinen spaltet beim Erhitzen mit konz. HBr nicht unbeträchtlich CO_2 ab, und ferner läßt sich Merochinen außerordentlich leicht ätherifizieren. Das Merochinen enthält daher wohl ein Carboxyl, welches durch den stark basischen stickstoffhaltigen Rest in seinen Funktionen geschwächt ist.

Die Dest. des Merochinens mit Kalk und Zinkstaub führt nicht glatt wahrscheinlich zu β-Äthylpyridin. Seiner empirischen Formel nach erscheint das Merochinen als ein Homologes der Tetrahydronicotinsäure, $C_6H_9NO_2$, welcher es sich etwas ähnlich verhält. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 900—7. 9/4. [24/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wachter.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. W. Beijerinck, *Über die Butylalkoholgärung und das Butylferment.* Der normale Butylalkohol ist das Produkt des vom Vf. *Granulobakter butylicum* bezeichneten Fermentes, er tritt ferner bei der Buttersäuregärung von Glucose, Rohrzucker, Glycerin, Mannit durch Granulokakter saccharobutyricum, in Maltosewürzen durch einen im Gartenboden verbreiteten Streptococcus u. durch ein vom Senegal eingeführtes Clostridium auf. Granulobakter butyl. ist ein Mikrobe, das in vielen Getreidemehlarten vorkommt, wächst anaërobiotisch u. erzeugt aus Maltose normalen Butylalkohol, Wasserstoff und CO_2, aber keine Buttersäure. Während der Gärung entsteht viel Diastase, die einheitlich ist und keine Glucose enthält. — *Granulobakter saccharobutylicum* Fitz ist das echte Buttersäureferment des Zuckers, kommt im Getreidemehl, in der Gartenerde und auch im Grabenschlamm vor; es erzeugt neben Gärungsbuttersäure in wechselnder Menge normalen Butylalkohol, CO_2 und H_2. Während der Gärung entsteht Diastase. — *Granulobakter lactobutyricum* ist das Buttersäureferment des Calciumlaktats, aus dem es als anaërobe Clostridiumform Calciumbutyrat, H_2 und CO_2 mit unbekannten, kein CH_4 enthaltenden Nebenprodukten erzeugt. — *Granulobakter Polymyxa* (Prazmowski 1880) findet sich in der Malzwürze, ist fakultativ anaërob, bildet bei der Gärung CO_2, spurenweise Butylalkohol, kein H_2 u. keine Buttersäure.

Es giebt 3 Arten von Anaërobiose: 1. Die wahre fakultative, wie z. B. bei den industriellen Milchsäurefermenten, ist charakterisiert durch Unabhängkeit von freiem O_2, wenn reduktionsfähiges Nährmaterial geboten ist; 2. die scheinbar fakultative oder temporäre, wie z. B. beim Mucor racemosus, den Alkoholhefen, beruht auf der Ggw. einer gebundenen Sauerstoffreserve in den Zellen; 3. die obligate Anaërobiose erheischt vollständige Abwesenheit von freiem Sauerstoff und Ggw. von reduktionsfähigem Nährmaterial. Die Gärfunktion muß von Gasbildung begleitet sein; letztere bezweckt, „die zu einer der 3 Klassen der Anaërobien gehörigen Urheber durch das Gas dem freien O_2 entgegen zu führen". (Verhandl. Koninkl. Akad. Wetensch.

Amsterdam. Section II. Teil 1 Nr. 10; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **15.** 171 bis 175.) PROSKAUER.

H. Will, *Über die Wirkung einiger Desinfektionsmittel auf Hefe.* II. *Einwirkung auf die Sporen von Kultur- und wilder Hefe.* (Forts. v. S. 159.) Als Verunreinigung beim Brauereibetrieb finden sich auch sehr häufig Hefen mit Sporen ein. Daher ist die Kenntnis der Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf sporenhaltiges Material von grofser Wichtigkeit. Vf. hat sich hier mit denjenigen Desinfizientien beschäftigt, welche sich bei den früheren Verss. auf die vegetativen Hefeformen als sehr wirksam erwiesen hatten (**93.** II. 60 u. **94.** I. 159), nämlich mit Chlorkalk u. doppeltschwefligsaurem Kalk. Aufserdem kam auch $KMnO_4$, wss. Salicylsäurelsg., sowie in einer Versuchsreihe Benzoësäurelsg. zur Prüfung. Als Versuchshefen dienten die bei den früheren Vers. benutzte obergärige Hefe und die eine der (S. 159) bei dem zweiten Vers. verwendeten wilden Hefen.

Eine Chlorkalklsg. mit 0,5% aktivem Chlor, welche den Sporen der Kulturhefe gegenüber in 5 Verss. sicher wirkte, hatte nicht alle Sporen der wilden Hefe in einer Versuchsreihe bei einer Einw. von 2 Minuten abzutöten vermocht, während allerdings in weiteren 5 Verss. eine Wiederbelebung der Kontrollimpfungen nicht eintrat. Bei der schwächsten der angewandten Lsgg. mit 0,2% aktivem Chlor, welche in 3 Versuchsreihen das Leben der Kulturhefensporen vollständig zerstört hatte, war der Erfolg ein sehr wechselnder; während in 4 Versuchsreihen eine Keimung von Sporen selbst nach einer Einwirkungsdauer von nur 2 Minuten in den Kontrollimpfungen nicht mehr eintrat, konnte in einer gleichen Anzahl von Verss. selbst nach 15 Minuten währender Einw. eine Vernichtung sämtlicher Sporen nicht erreicht werden. Dieser Widerspruch ist nur ein scheinbarer; denn bei der zu den Verss. verwendeten wilden Hefe fanden sich stets solche von sehr grofser Widerstandsfähigkeit. Jedenfalls ist aber aus den Verss. zu schliefsen, dafs der Leistungsfähigkeit einer Chlorkalklsg. mit nur 0,2% aktivem Chlor selbst bei einer Dauer von 15 Min. unter den vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen ein Ziel gesetzt ist.

Der Lsg. von Calciumdisulfit mit 2 g SO_2 im Liter vermochten bei einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten auch die Sporen nicht zu widerstehen. Gegenüber der wss. Salicylsäurelsg. waren die Sporen der wilden Hefe widerstandsfähiger, als ihre vegetativen Zellen. Diese Sporen erwiesen sich ebenfalls resistenter, als diejenigen der Kulturhefen. Die Lsg. von $KMnO_4$ mufs in höherer Konzentration angewendet werden, wenn sie die Sporen der wilden Hefe schon bei sehr kurzer Dauer der Einw. abtöten soll. Während zu diesem Zwecke eine Lösung von 0,5% für die vegetativen Zellen, ebenso wie für die Sporen der Kulturhefe genügte, war für die Sporen der wilden Hefe eine dreifach so starke Lsg. notwendig. Eine 1%ige Lsg. mufste mindestens 15 Minuten lang wirken u. mit den Sporen innig gemengt werden, um ein sicheres Resultat zu erzielen.

Für die Praxis dürfte eine Konzentration von 1% aktivem Chlor in Form von Chlorkalk und 10 g SO_2 im Liter für Calciumdisulfit genügen, um die Sporen der meisten Hefearten zu vernichten. (Z. ges. Brauw. **17.** 43—45. 51—53. 61—64. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Rudolf Emmerich, *Bericht über Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* III. (Forts. v. S. 870.) Bei der Probeentnahme zur bakteriologischen Wasserprüfung läfst sich nach den Beobachtungen HEYROTH's auch ohne Zuhilfenahme sterilisierter Flaschen arbeiten: in dringenden Fällen genügt es, die Flaschen sechsmal mit dem zu untersuchenden W. zu füllen und wieder zu entleeren. Der Transport darf nicht über 12 Stdn. dauern. Für die Entnahme der Probe und für die bakteriologische Unters. des W. an Ort und Stelle sind die Reiseausrüstungen von HEYROTH und von W. PRAUSNITZ besonders em-

pfehlenswert. Letzterer, kompendiöse Apparat genügt für die meisten Zwecke vollkommen. (Bezugsquellen: JOH. GREINER in München und REINIG in München.)

Betreffs der Methoden der Wasseruntersuchung hält Vf. eine Vereinbarung für äufserst wünschenswert, da je nach der Art und der besonderen Beschaffenheit der Nährböden sehr stark abweichende Resultate erhalten werden. So spielt nach neueren Unterss. von REINSCH, DAHMEN u. a. der Na_2CO_3-Gehalt der Fleischwasserpeptongelatine eine sehr wichtige Rolle. Nach DAHMEN erhält man die gröfste Anzahl von Kolonien, wenn der Zusatz von Na_2CO_3 zur Nährgelatine 0,15% beträgt. — Zum Nachweise pathogener Bakterien übergehend, berührt Vf. zunächst die Verss. über Atmungsfiguren beweglicher Bakterien und die Methode des Bakterienniveaus von BEYERINCK, um dann über die neuesten Verff. des Nachweises von Cholerabakterien zu referieren, die von ARENS, BUJUID, VAN ERMENGEN, ROB. KOCH und A. MAASSEN angegeben worden sind. Speziell für den Nachweis der Cholerabacillen im W. verwendet MAASSEN festes Blutserum als zweite Vorkultur aus der ersten Pepton-Kochsalz-Anreicherung. Auch bei ursprünglich geringer Anzahl erhält man dann die Vibrionen in grofser Masse oder schon als Reinkultur. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 116—19. München.) HEFELMANN.

Claudio Fermi u. **Leoni Pernossi**, *Über die Enzyme. Vergleichende Studien.* I. Wirkung der Temperatur. Das Trypsin $^1/_4$ Stunde lang bei 130° erwärmt, verliert ca. $^1/_3$ seiner Wirksamkeit, bei 140° ca. die Hälfte, bei 155° $^5/_6$ derselben, u. bei 160° wird es völlig unwirksam. — Pepsin und Trypsin widerstanden bei 80° eine Stunde lang der Wirkung des Chlf., des Amylalkohols und Bzls., wurden aber beide von Ä. zerstört. Nur in Amylalkohol behielten sie ihre Wirksamkeit für die gleiche Zeit bei 100°.

II. Wirkung des Sonnenlichtes. Sowohl das Trypsin, wie das Pepsin werden bei Ggw. von Säuren und Salzen, wie in W. vom Sonnenlichte geschwächt; die Temperatur ist für die Abschwächung von Einfluſs. Unter den Säuren üben HCl, H_3PO_4, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure eine viel stärker schädigende Wirkung auf das Trypsin aus, als Propionsäure, Essigsäure, Buttersäure u. besonders Baldriansäure. Von den Salzen bewahrt NaCl besser die Wirksamkeit des Trypsins, als Soda. Ein gleiches Verhalten den genannten Säuren gegenüber zeigt Pepsin; in Ggw. der Oxalsäure verflüssigte es schneller Gelatine, als wenn es anderen Säuren ausgesetzt war. Das Gegenteil war bei Fibrin der Fall, welches vom Pepsin in Ggw. von Oxalsäure fast gar nicht gel. wurde. Während das Pepsin, wenn es HCl, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure ausgesetzt war, sich unwirksam auf die Gelatine erweist, bewahrt es statt dessen noch seine Wirksamkeit auf Fibrin, auch wenn es direktem Sonnenlichte ausgesetzt wird. — Das Pepsin, Ptyalin, die Diastase u. das Emulsin im Zustande völliger Trockenheit, erhalten ihre Wirksamkeit unverändert auch für 3 Monate, bei Ggw. von Chlf., Ä., Bzl. und Amylalkohol über 200 Stunden. Die proteolytischen Fermente der Bakterien in Lsg. dem direkten Sonnenlichte exponiert, werden in 200 Stunden zerstört oder um vieles geschwächt. Das Ferment des Bac. prodigiosus und jenes des Bac. Kiel sind die empfindlichsten, jenes des Bac. indic. und der Staphylokokken sind die resistentesten.

III. Wirkung der Gase. H_2S wirkt nicht auf Pepsin, Ptyalin, die Diastase und das Emulsin innerhalb 15 Stdn. ein, etwas abgeschwächt wird das Trypsin, zerstört wird das Enzym vom Prodigiosus, Proteus vulgaris und Bac. indicus. Gegen H_2S resistenter sind das Enzym vom Bac. pyocyan., Tetanusbac., Milzbrandbacillus, des Vibrio Metschnikowi und Milleri; letztere sind wieder widerstandsfähiger, als das Enzym vom Vibrio Finkler und der Cholera. Die letzten drei ertragen ohne Beeinträchtigung eine 15-stünd. Einw. von CO_2.

IV. Wirkung verschiedener chemischer Substanzen auf Pepsin und

Trypsin. Es zerstörten das Trypsin in 48 Stunden: 5%ige H_3PO_4, 5%ige CrO_3, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Salicylsäure, 2,5% $HgCl_2$, 5% $SnCl_2$, 5% $CdCl_2$, 5% $CuSO_4$, 10% $ZnSO_4$, 10% $Al_2(SO_4)_3$, $AgNO_3$, $Bi(NO_3)_3$, 5% $KMnO_4$, 5% alkoh. Jodlsg., Barythydrat, 10% Aseptol, 5% Kresylol, 5% Lysol, 5% Kresol, 5% alkoh. Carbolsäurelsg. A. und $CuCl_2$ üben keine zerstörende Wirkung aus. Trypsin wird gefällt von A., CrO_3, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure u. Phosphorwolframsäure, Tannin, Sublimat, $CoCl_2$, $CdCl_2$ (unvollständig), $FeCl_3$ (unvollständig), Bleiacetat, $CuSO_4$, Kupferacetat (völlig), $AgNO_3$, Bismutnitrat, Ferrocyankalium, Jod, Jodkalium. Ein grofser Teil der letztaufgeführten Substanzen verhindert also das Flüssigwerden der Gelatine. $Ba(OH)_2$-, $Ca(OH)_2$-Lsg. und besonders $K_2Cr_2O_7$ und Ätzkali begünstigen das Flüssigwerden derselben.

Von den oben aufgezählten Verbb. zerstörten das Pepsin in 48 Stunden: CrO_3, Pikrinsäure, K_2CrO_4, K_4FeCy_6, $Ba(OH)_2$; die anderen schwächten dieses Enzym. Die Löslichkeit des Fibrins durch Pepsin wurde verhindert durch CrO_3 (1 : 4000), Pikrinsäure (1 : 100), Phosphorwolframsäure (2 : 100), $CoCl_2$ (2 : 100), $CdCl_2$ (2 : 100), $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (2 : 100), $Cu(C_2H_3O_2)_2$ (1 : 100), K_4FeCy_6 (1 : 400), Aseptol (1 : 200), Kresylol (1 : 200), Kreolin (1 : 100). — Niedergeschlagen wird das Pepsin nur von der alkoh. Jodlsg., sonst von keiner der geprüften Stoffe. Das Pepsin ist gegen Alkalien nicht viel empfindlicher, als das Trypsin; 30% Na_2CO_3-Lsg. zerstört innerhalb 5 Tagen die Wirkung desselben nicht; in einer gesättigten Lsg. davon verliert das Trypsin $^4/_5$ seiner Wirksamkeit. Beide Enzyme werden schon in 1%ig. KOH-Lsg. in 24 Stunden zerstört, 0,25%ige Lsg. ist ohne Wirkung.

V. Verhalten gegen das Porzellanfilter. Eine 0,5%ige Trypsinlsg. verliert beim Filtrieren durch Porzellanfilter die Hälfte ihrer Wirksamkeit, durch öftere Filtration wird die ganze Menge des Enzyms zurückgehalten. Das Pepsin passiert viel leichter als die anderen Enzyme das Filter.

VI. Verhalten gegen Membrane. Das Pepsin in wss. Lsg., sowie in Ggw. von Säuren, NaCl und Glycerin passiert nicht durch gutes und dickes Pergamentpapier, während es durch sog. Papier de la Rue hindurchgeht. Die mit Bleizucker und Tannin behandelte Lsg. hält auch vor letzterer Membrane an. — Das Trypsin verhielt sich ungefähr so, wie das Pepsin; NaCl u. Glycerin erleichtern seine Dialyse.

VII. Wechselwirkung der proteolytischen Enzyme auf einander. Das Pepsin l. und peptonisiert Fibrin in Ggw. von Ameisensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. mit geringerer Leichtigkeit bei Ggw. von Propionsäure. Mit Buttersäure, Baldriansäure, Bernsteinsäure und Borsäure bleibt es unwirksam. Es übt keine Nachweisbarkeit auf das Trypsin aus. Trypsin findet sich nicht im Urin wieder, wird von diesem auch nicht zerstört. Bei subkutaner Injektion ist es nach 15 Min. noch in den einzelnen Organen nachweisbar. Wird Trypsin mit der Milz, Leber, den Nieren u. Muskeln fein zerhackt vermischt, so wird es nicht mehr nachweisbar; dies ist nicht der Fall, wenn diese Organe vorher gekocht worden sind. Bei Injektion starker Dosen von Trypsin und Pepsin (2—5 g) gehen Spuren davon in den Urin über; ebenso verhalten sich Diastase, Ptyalin u. Emulsin. Die Enzyme, selbst zu 2 g pro die injiziert, sind ungiftig. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **15**. 229—34. Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

A. Le Bel, *Spaltung ungesättigter Körper*. Vf. hat versucht, verschiedene komplizierter zusammengesetzte Äthylenderivate, namentlich Allylalkohol, Crotonsäure, Maleïn-, Fumar-, Mesakon- und Citrakonsäure durch Schimmelkulturen in optisch-aktive Substanzen zu spalten. Allylalkohol u. Ammonium-α-crotonat gaben keine aktive Substanz nach der Kultur. Maleïnsäure und Fumarsäure gaben so schwach aktive Fll., dafs der Vers. zweifelhaft war. Dagegen gab Mesakonsäure eine rechtsdrehende u. Citrakonsäure eine stark linksdrehende Fl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 292—95. 5/4.) SACHSSE.

P. Lenti, *Über den Einfluſs des Alkohols, des Glycerins und des Olivenöles auf die Wirkung von Desinfizientien.* In Betracht kamen das Sublimat u. die Carbolsäure. Beide haben in absol. A., bei Abwesenheit jeder Spur W. gelöst, Milzbrandsporen gegenüber keine bakterientötenden Eigenschaften. Eine $^1/_{10}$%ige alkoh. Sublimatlsg. wirkt aber auf Milzbrandsporen abtötend, wenn der Lsg. mindestens 2% W. zugefügt werden. Ebenso wirkt eine 10%ige alkoh. Phenollsg. auf Milzbrandsporen vernichtend ein, wenn ihr mindestens 70% W. zugefügt werden. Vorausgesetzt ist hierbei, daſs die Dauer der Einw. der Sublimatlsgg. mindestens 24 Stunden, die der Phenollsgg. mindestens 48 Stdn. beträgt. Eine 0,2%ige Sublimatlsg. in Glycerin ist unwirksam Milzbrandsporen gegenüber; erst bei einem Zusatz von 40% W. bekommt sie desinfizierende Eigenschaften. 10%ige Carbolsäurelsgg. in Glycerin werden erst bei einem Zuzatz von 80% W. sicher vernichtend auf Milzbrandsporen. Carbolsäure sowohl, wie Lysol, in Olivenöl gelöst, entbehren jeder desinfizierenden Wirkung. (Annal. Ist. d'Igiene sperim. Roma **4**; Hyg. Rundsch. **4**. 237.) PROSKAUER.

Hugo Laser, *Über den Einfluſs der Citronensäure auf den Diphtheriebacillus.* Von verschiedener Seite ist Citronensaft u. Citronensäure für die lokale Behandlung der Diphtherie empfohlen worden; aus diesem Grunde hat Vf. geprüft, bei welcher Konzentration die Citronensäure auf den Diphtheriebacillus abtötend wirkt. 1 ccm 50%ig. Citronensäure ist im stande, die Diphtheriebacillen in 10 ccm einer Diphtheriebouillonkultur abzutöten, und zwar in 4—5 Minuten. Ggw. von Eiweiſskörpern beeinträchtigt die Wirkung nur unwesentlich. Vf. kann auf Grund seiner gesamten Verss., die sich auch auf die Desinfektion diphtheritischer Membranen beziehen, die Citronensäure bei Behandlung der Diphtherie empfehlen. 5—10%ige Lsg. kann als Gurgelwasser empfohlen, bezw. innerlich verabreicht werden. (Hyg. Rundsch. **4**. 102 bis 109. Februar. [Januar.] Hyg. Inst. Königsberg.) PROSKAUER.

J. Uffelmann, *Versuche über die Widerstandsfähigkeit der Typhusbacillen gegen Trocknung und über die Möglichkeit ihrer Verschleppung durch die Luft.* Die Typhusbacillen hielten sich beim Eintrocknen in Gartenerde 21 Tage lebensfähig, im weiſsen Filtersand 82 Tage, im Kehricht mehr als 30 Tage, auf Leinwand 60, bezw. 72 Tage, auf Buckskin 80, bezw. 85 Tage, auf Holz 32 Tage. Die Typhusbacillen widerstehen also einer stetigen, nicht durch Anfeuchten unterbrochenen Trocknung bei Abschluſs des Sonnenlichtes verhältnismäſsig länger, als die Choleravibrionen. Lebensfähige Bacillen können mit dem Staube des Bodens, des Haus- und Straſsenkehrichts, der Kleidungsstoffe, der Verunreinigungen des Fuſsbodens in die Luft sich erheben und dabei Lebensmittel, wie Milch, infizieren. Deshalb muſs die Möglichkeit einer Verschleppung und Übertragung der bezeichneten Krankheitserreger durch die Luft zugegeben werden. (Eine solche durch Typhusbacillen enthaltenden Staub, der auf Nahrungsmittel gelangt war, entstandene Typhusepidemie ist von PFUHL [**93**. I. 910] beschrieben worden.) Fraglich bleibt nur, ob eine solche mit Typhusstaub beladene Luft, wenn sie eingeatmet wird, von den Respirationsorganen aus (was nicht sehr wahrscheinlich ist) oder durch Verschlucken des Mund- und Rachenschleimes, in welchen die Bacillen beim Atmen gelangen, krankmachend wirkt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 133—40. Rostock.) PROSKAUER.

A. Maassen, *Zur bakteriologischen Diagnose der asiatischen Cholera. Ein neues Anreicherungsverfahren für Spirillen und Vibrionen.* Vf. benutzt die Eigenschaft der genannten Bakterienarten, auf festem Blutserum üppig zu wachsen, um vor allen Dingen Cholerabakterien in Darmentleerungen schnell nachzuweisen. Breiige oder salbenweiche Massen werden mit einer dicken Platinöse auf die Fläche des erstarrten Blutserums ausgestrichen. Dünnflüssige Massen bringt man entweder in Form von Tupfen mit der Öse oder mit einem sterilen Glasröhrchen auf das Serum, oder man

versiebt sie gleichmäfsig. Geformte Stühle rührt man, um die Flöckchen h zufischen, mit Peptonlsg. an. Die Choleravibrionen verflüssigen das feste Blut Von solchen wie „angefressen“ aussehenden Stellen entnimmt man Proben weiteren Unters. Für den *Nachweis von Cholera im Wasser* stellt man eine Vorkultur auf Pepton-NaCl-Lsg. (Koch, **93**. II. 88) an und impft dann deren Oberfläche auf Blutserum über. Dieses wirkt in erstarrter Form als „Spirillen- und Vibrionenfalle“. Formen, die man auf anderen Nährsubstraten zum Wachsen bringt, gedeihen auf festem Serum. Die Vorteile des schräg erstar Serums sind also folgende: 1. Man kann, insbesondere von nicht diarrhöischen Stü die voraussichtlich nur wenige Kommabacillen enthalten, mehr Material zur A bringen, als in Peptonröhrchen. — 2. Die Verflüssigung des Serums inner 24 Stunden ist ein makroskopisches Zeichen für die Wahrscheinlichkeit der Ggw. Choleravibrionen. Fehlt dieses Zeichen, so sind letztere nicht vorhanden. — 3. Überwuchern der Cholerabacillen durch andere Bakterien findet auf dem erstar Serum innerhalb 24 Stunden nicht so leicht statt, wie in flüssigen Nährsubstra Mithin kann man sich die ängstliche Überwachung der Anreicherungskultur erspa (Arbb. Kais. Ges.-A. **9**. 122—26.) Proskauer.

D. Sabolotny, *Infektions- und Immunisierungsversuche am Ziesel (Spermophi guttatus) gegen den Choleravibrio.* Der Ziesel stellt die empfindlichste Tierart die Cholerainfektion vor; sowohl bei der subkutanen u. intraperitonealen Impfung, bei der Infektion per os durch das Futter oder Getränk genügt schon eine sehr kl Quantität auch ohne Soda-Opiumbehandlung. Bei der Impfung gelingt es, die Vibrio im Blute, in den inneren Organen und im Peritoneum wiederzufinden. Die Imm sierung durch den Magen schützt mehr vor der gewöhnlichen Infektion, als and Immunisierungsmethoden. (Cent.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **15**. 150—57. Bak Stat. Odessa.) Proskauer.

J. de Haan u. **A. C. Huysse,** *Die Koagulation der Milch durch Cholerabakterie* Bisher war es bekannt, dafs die Choleravibrionen in der Milch sich sehr schnell v mehren, ohne dabei Gerinnung oder sonstige makroskopisch sichtbare Veränderun hervorzurufen. Vff. beobachteten, dafs sterilisierte Milch durch die Choleravibrio in 2 Tagen bei 37° C. zur Gerinnung gebracht und stark sauer wurde. Die Acidi welche 4,3 Normal-Sodalsg. für 10 ccm des Serums betrug, wird durch Milchsä erzeugt; diese bildet sich aus dem Milchzucker. In dem klaren Milchserum, das d Choleramilch liefert, wurde ein Enzym nachgewiesen, welches Gelatine verflüs aber nicht im stande war, Milch zur Gerinnung zu bringen. Damit ist die Ansi Fokker's widerlegt, wonach die Cholerabacillen ein die Milch koagulierendes Enz enthalten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 268—70. [24/1.] Utrecht.) Pros.

H. Weigmann u. **Gg. Zürn,** *Über das Verhalten der Cholerabakterien in Milch u Molkereiprodukten.* I. *Über das Verhalten der Cholerabakterien im Käse.* Zu diesen Ver wurde der in Cholerazeiten besonders für gefährlich gehaltene Weichkäse aus cholera infizierter Milch unter möglichst genauer Einhaltung der Fabrikationsweise hergest und dabei nicht allzu grofse, sondern die unter praktischen Verhältnissen wahrschei licheren Mengen von Cholerakeimen angewendet. Dabei ergab sich, dafs die Chole bakterien bei der Bereitung des Käses sehr rasch zu Grunde gingen. In 2 Fäl waren sie schon nach 9 Stunden nicht mehr zu finden, in einem Falle, als die Mil mehrere Stunden vorher infiziert worden war, schon sogar 6 Stunden nach Herstellung des Käses nicht mehr, in keinem einzigen Falle aber, selbst nicht in einem Ver wo das Verhältnis der Cholerabakterien gegenüber den Milchbakterien ein günstig war, konnte eine Lebensdauer der ersteren über 24 Stunden im Käse konstatiert werden. In süfser, nicht sterilisierter Milch nimmt die Zahl der eingesäten Choler

keime in den ersten vier Stunden am beträchtlichsten ab, alsdann geht die Abnahme desselben langsamer von statten. Die Cholerabakterien erweisen sich hier um so widerstandsfähiger, je zahlreicher sie gegenüber den Milchbakterien sind. Diese Verminderung schreiben Vff. nicht nur der zunehmenden Säuerung zu, sondern in viel höherem Maſse der Konkurrenz der Milchbakterien. Die Verss. werden fortgesetzt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. 286—302. [6/2.] Kiel. Bakter. Abtlg. Milchw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Giuseppe Alessi, *Über Fäulnisgase als prädisponierende Ursache zur Typhusinfektion.* Tiere, welche Vf. Fäulnisausdünstungen einatmen lieſs, zeigten sich selbst für den abgeschwächten Typhusbacillus sehr empfänglich. Das gleiche Resultat wurde beim Bacterium coli konstatiert. Die einzelnen Gase, welche bei der Fäulnis entstehen, wie Skatol, NH_3, H_2S, CO_2, CO und Schwefelammonium, prädisponierten jedoch die Tiere nicht für die typhöse Infektion; das Gleiche gilt für einige Mischungen derselben Substanzen. Wurde eine Prädisposition für die typhöse Infektion bei den Tieren nach der Einatmung der Fäulnisausdünstungen bewirkt, so muſs sie anderen Substanzen als den vorher genannten zugeschrieben werden, welche sich also unseren gegenwärtigen Isolierungsmethoden noch entziehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **15**. 228—29. Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

Claudio Fermi u. **Leone Pernossi**, *Über das Tetanusgift. Vergleichende Studie mit Berücksichtigung anderer Gifte und der Enzyme.* Die Agarkulturen des Tetanusbacillus sind die giftigsten, nach diesen kommen jene in Gelatine u. alsdann erst jene in Bouillon. Das Gift der ersten beiden Kulturen ist resistenter gegen Wärme, als dasjenige aus Bouillon. Wie bei den Enzymen, so ist auch bei dem Tetanusgift seine Stabilität geringer, je reiner es ist, selbst bei Ggw. von W. In völliger Trockenheit widersteht es dem direkten Sonnenlichte 100 Stunden lang, auch wenn es in Chlf. und in Bzl. aufbewahrt wird. Der elektrische Strom von 0,5 Amp. zerstört die Giftigkeit in 2 Stdn. Eine groſse Reihe von Fällungsmitteln, Säuren u. Salzen, sowie Desinfektionsmitteln zersetzt es gleichfalls; es widersteht 5%iger Brechweinsteinlsg. 24 Stdn., gesättigter Bleiacetatlsg. 4 Tage, MgO 48 Stdn., Chlf. 4 Tage, 25%iger Essigsäure 24 Stunden. H_2S, O_2, CO_2, CO, CH_4 und H_2 üben keine nachweisbar schwächende Wirkung in 10—15 Std. aus, dagegen schwächt es O_2-enthaltendes W. Ptyalin, Diastase u. Emulsin sind unwirksam, für Trypsin ist die Wirkung noch zweifelhaft. Der Magensaft zerstört das Gift infolge seines HCl-Gehaltes. Zahlreiche Bakterien und Pilze üben gleichfalls keinen zerstörenden Einfluſs darauf aus. Der lebende Darm — mit Ausnahme des Hundedarms — entgiftet das Toxin, der tote Darm nicht mehr. Urin ist ohne Einfluſs.

Das Tetanusgift ist kein Ferment und hat nichts mit den Enzymen zu thun; das Gift des Tetanusbacillus und das entsprechende proteolytische Enzym sind zwei verschiedene Substanzen. Das erstere passiert Thonfilter, ist unl. im trockenen Zustande in saurer, neutraler und alk. Lsg. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Alkaloide und läſst sich nicht auf eiweiſsfreien oder auf anderen kolloiden Substraten erzeugen. Das Gift ist nicht dialysierbar.

In einer Tabelle wird dasselbe in seinen Eigenschaften dem Diphtheriegifte und anderen Toxinen gegenübergestellt. Das Tetanus- und Diphtheriegift stehen in der Art ihres Verhaltens gegen Wärme, Licht, chem. Agenzien u. Dialyse, wie auch mit Rücksicht auf ihre Lösungsverhältnisse, Fällungsmittel und Wirkung auf den Organismus den Giften der Schlangen (Naja tripudians, der Krotalen etc.), demjenigen der Aale, Muränen und der Gonger nahe. Alle diese Giftstoffe haben den Charakter kolloider Substanzen, besonders der Albuminoide; damit „soll nicht etwa behauptet werden, daſs dieselben keine Säuren, Basen oder andere sehr instabile Substanzen sein können, die wir mit Kolloidstoffen vereint erhalten, wie es z. B. der Fall ist für

die Alkalien, Acidalbumine und andere Albuminate". (Centr.-Bl. für Bakterien- und Parasitenk. **15**. 303—10. [18/1.] Rom. Hygien. Institut.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

E. W. Hilgard, *Der Einfluſs des Klimas auf die Bildung u. Zusammensetzung des Bodens.* Einer der wichtigsten Unterschiede der trockenen Klimate gegenüber feuchten in der Bodenbildung ist die groſse Verzögerung der Bildung von Thon, der Kaolinisierung. Daher sind in Nordamerika die Böden der atlantischen humiden Region vorwiegend Lehm- oder Thonböden, während in der ariden Region, westlich vom 100. Längengrade, die Böden fast durchgängig sandig oder feinpulverig sind u. viel Thon nur dann enthalten, wenn sie aus einer Thonformation hervorgegangen sind oder sich in Thälern als Absätze aus stillem W. gebildet haben, somit nicht unter ariden Bedingungen gebildet sind. Schwere bindige Thonböden nennt man in Kalifornien und spanisch Amerika „Adobe".

In der humiden Region ist der Unterschied zwischen der humosen Krume und den übrigen Schichten von höchster Bedeutung, in der ariden Region ist dieser Unterschied sehr undeutlich oder besteht gar nicht. Der Untergrund ist für landwirtschaftliche Zwecke meist ebenso tauglich, wie die Krume. Die sandig feinpulverigen Böden der ariden Region sind der Humusbildung sehr ungünstig, günstiger hierfür sind die Thonböden der ariden Region. Es giebt Adobe, welche ebenso viel Humus enthalten, wie ähnlicher Boden des humiden Mississippithales. Sehr wenig Adobeböden des Hügellandes von Kalifornien enthalten mehr als 0,4% Humus, die besonders für Obstbau bewährten „Mesa"-Boden zeigen meist unter 0,25%, viele 0,18%. In den humiden Baumwollstaaten hingegen finden sich im Hügellande gewöhnlich 0,75%, und selbst der sandige Föhrenboden enthält selten unter 0,5%.

Im ariden Klima reicht der Regenfall nicht einmal aus, um die leichtlöslichen Alkalisalze auszulaugen, noch mehr häuft sich daher das Kalkcarbonat an. Die Böden der ariden Region sind weit reicher an Kalk, als die der humiden. Im landwirtschaftlichen Sinne sind alle Böden der ariden Region von Natur ausgemergelt. Wird die mangelnde Feuchtigkeit durch künstliche Bewässerung beschafft, so werden sie im allgemeinen fruchtbarer sein, als die der Region mit reichlichem Sommerregen.

In der humiden Region findet man immer bedeutende Unterschiede zwischen dem natürlichen Pflanzenwuchse der Thäler und des Hügellandes, der nicht nur auf Feuchtigkeitsverhältnissen, sondern auch auf dem Kalkgehalte beruht. In der ariden Region hingegen drückt sich ein Unterschied zwischen Hochland- und Tiefland-flora in Pflanzen aus, die für Feuchtigkeitsverhältnisse besonders empfindlich sind.

Der Magnesiagehalt des Bodens zeigt in der ariden und humiden Region deutliche und beständige Abweichungen in demselben Sinne, wie der Kalk. Eine weitere Folge der Anhäufung der durch die Verwitterung löslich gemachten Stoffe ist die stärkere Zeolithbildung in der ariden Region. Diese Stoffe sind hier in einer Konzentration vorhanden, die chemische Umsetzungen bewirkt, wie sie bei gröſserer Verdünnung nicht möglich sind. Namentlich wirken die Alkalicarbonate zersetzend, und auch das Kalkcarbonat hat dieselbe, allerdings viel langsamere Wirkung.

Sehr häufig scheint in Böden der ariden Region Thonerde als feines Hydrat, in Form einer kolloidalen, gallertartigen Substanz aufzutreten. Dagegen ergeben sich weder für das Eisen, noch für die Phosphorsäure bestimmte, durch das Klima bedingte Unterschiede. (Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik **16**. 82 bis 172; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 230—39. April.) SACHSSE.

F. A. F. C. Went, *Besteht Gefahr der Degeneration des Zuckerrohrs bei ausschliefslicher Verwendung der Köpfe als Pflanzmaterial?* Diese Frage, deren Beantwortung am sichersten natürlich nur durch Verss. im grofsen Mafsstabe beantwortet werden kann, erheischt die Beantwortung zweier Unterfragen. — 1. Sind die Knospen, welche dicht am Kopfe des Rohrs liegen, kräftiger als die übrigen? Das ist in der That der Fall. Bei Keimversuchen mit den noch weifsen Köpfen des Zuckerrohrs und den folgenden Stengelabschnitten entwickelte sich bei ersteren ein bedeutend höherer Prozentsatz der vorhandenen Knospen, als bei letzteren. Die gröfsere Lebensfähigkeit der ersteren äufserte sich auch in einer bedeutend kräftigeren Atmung, resp. Kohlensäure-Entw. — 2. Haben die Knospen der Rohrköpfe vielleicht mehr Neigung, zu degenerieren und Varietäten zu entwickeln, als die übrigen? Zur Beantwortung dieser Frage liegt beim Zuckerrohr selbst wenig Beobachtungsmaterial vor. Da es aber im Pflanzenreich eine allgemein gültige Regel ist, dafs die kräftigsten und lebensfähigsten Samen oder Knospen die geringste Neigung zur Degeneration oder zum Atavismus zeigen, und beim Zuckerrohr gegenteilige Erscheinungen jedenfalls nicht beobachtet sind, so darf, gestützt auf die unter 1. mitgeteilten Erfahrungen, die Frage 2. mit Nein beantwortet werden. Wenn somit die Köpfe des Zuckerrohrs als das bessere Pflanzenmaterial zu betrachten ist, so besteht daneben die noch ungelöste Frage, ob die fortdauernde ungeschlechtliche Vermehrung einer Art mit der Zeit schädigende Wirkung auf die Pflanze hat. (Sep. v. Vf.; Archief. f. Java-Zuckerindustrie **94**. 1—14.) MUHLERT.

F. A. F. C. Went und **H. C. Prinsen Geerligs**, *Das Zurückgehen des Saccharosegehalts von geschnittenem Zuckerrohr.* Es ist bekannt, dafs im Zuckerrohr beim Lagern der Saccharosegehalt bald merklich zurückgeht, weshalb man auch das geschnittene Zuckerrohr möglichst rasch weiter verarbeitet. Vff. haben nun durch Verss. festgestellt, dafs die Abnahme des Saccharosegehalts nur dann, schon nach wenigen Tagen, eine beträchtliche wird, wenn das Rohr austrocknet, und infolge dessen ein grofser Teil der Zellen abstirbt. Nach 25 Tagen enthielt der daraus gewonnene Saft schon annähernd gleiche Mengen Glucose und Saccharose, während bei mit feuchten Tüchern bedeckten Stengeln nur eine ganz geringe Abnahme der Saccharose auf Kosten gebildeter Glucose zu bemerken war. Sehr schön läfst sich u. Mk. die Zunahme der Glucosebildung verfolgen, wenn man frische Stengelquerschnitte einige Sekunden in kochende FEHLING'sche Lsg. taucht. Die saccharosehaltenden Zellen färben sich blauviolett, die glucosehaltigen orangerot durch gefälltes Kupferoxydul. Man konnte so deutlich verfolgen, wie bei den austrocknenden Stengeln die Glucosebildung von den peripheren Zellen zu den zentralen gleichzeitig mit dem durch die Austrocknung bedingten Absterben fortschritt. Der Beginn dieser Veränderung fällt auf den zweiten bis dritten Tag nach der Ernte. (Sep. v. Vff.; Arch. f. Java-Zuckerindustrie **94**. 14—18.) MUHLERT.

M. Gonnermann, *Bakteriologische Untersuchung der Futtermittel.* Bei der Bewertung von Futtermitteln genügt die chemische Analyse allein nicht, sondern es ist auch eine bakteriologische Unters. notwendig. Es hat sich gezeigt, dafs Erdnufskuchen, die in chemischer Hinsicht nicht zu beanstanden waren, bei der Verfütterung auf das Vieh äufserst schädlich einwirkten u. Vergiftungserscheinungen herbeiführten. Vf. gelang es, aus diesen Erdnufskuchen aufser einem Sprofspilz noch zehn verschiedene Bakterien zu isolieren. (Chem.-Ztg. **18**. 486. 4/4.) MUHLERT.

R. Theodor, *Über Sonnenblumenkuchenmehl.* Die Sonnenblumenkuchen werden in Rufsland als Abfall der Ölmühlen bei der Herstellung des Sonnenblumenöles aus den Samen von Helianthus annuus, das als feines Speiseöl Verwendung findet, gewonnen. Dieser Ölkuchen, der ein ganz hervorragendes Kraftfuttermittel ist, ist jedoch viel

härter, als alle anderen Sorten, was seine allgemeine Verwendung hinderte. Jetzt in Form von Mehl in den Handel gebracht, dürfte er allgemeinen Eingang finden, und durch seinen hohen Gehalt an Proteïn (30—44%) und an Fett (9—18%) als Futter für Masttiere und Milchvieh sich vorteilhaft eignen. Bringt man die zerkleinerten (2—3 mm) Kuchen, durch einen Siebcylinder, Maschenweite 1 mm Durchmesser, so ist die durch das Sieb gehende Masse reicher an Proteïn, als die im Cylinder zurückgebliebene. Dies findet seine Erklärung dadurch, dafs beim Auspressen des Öles das noch zurückbleibende Fett sich in die Rohfaser einsaugt. Da nun diese die gröbsten Teile bildet, so bleibt sie im Siebe zurück, und daher der gröfsere Fettgehalt; das Durchgesiebte ist wieder reicher an Proteïn, weil nur wenig Holzfaser durchgeht, so dafs man durch das Sieben 2 Qualitäten von Futter herstellen kann. (Chem.-Ztg. **18**. 531. 11/4.) MUHLERT.

A. G. Kellgren und **L. F. Nilson**, *Untersuchung schwedischer Futterpflanzen.* Die Unters. umfafst 45 verschiedene Pflanzenarten, teils Gräser, Halbgräser, Kräuter, Equisetaceen und Flechten. Die analytischen Resultate werden in mehreren grofsen Tabellen mitgeteilt (vgl. S. 98 und 99). Gruppiert man die untersuchten Pflanzen nach den Verdauungskoeffizienten der N-haltigen Substanz, so findet man, dafs derselbe bei den Flechten und Halbgräsern sich am kleinsten stellt, nämlich zwischen 50—60. Bei den Gräsern bewegt sich der Koeffizient in den meisten Fällen zwischen 70 und 80, bei den Equiseten ist er noch etwas gröfser, nämlich 83—88, während er endlich bei den wertvollen Kräutern der Gebirgsgegenden seinen Maximalwert mit 90—95° erreicht. Es scheint hieraus als allgemeine Regel hervorzugehen, dafs der Verdaulichkeitsgrad der vegetabilischen N-Verbb. um so gröfser ist, je höher die Pflanze in botanischer Hinsicht steht. Was die Flechten besonders betrifft, so nehmen diese eine Ausnahmestellung ein einerseits durch ihren höchst unbedeutenden Gehalt an mineralischen u. N-haltigen Stoffen, andererseits durch den aufserordentlichen Reichtum an N-freien Extraktstoffen. Bei einer solchen Zus. mufs es befremden, dafs das Renntier im Winter sich ausschliefslich von sogen. Renntiermoos, Cladonia rangiferina, ernähren kann. Unter der Voraussetzung, dafs der Verdaulichkeitskoeffizient für die Kohlehydrate gleich dem der N-haltigen Substanz zu setzen sei, und wenn man den Ätherextrakt mittels des Faktors 2,44 in Stärkeäquivalente umrechnet, läfst sich das Verhältnis N-haltig : N-frei im Renntiermoos zu 1 : 36,6 angeben.

Wie oben gesagt, zeigen die Flechten und Halbgräser einen bedeutend kleineren Verdauungskoeffizienten, als die anderen Pflanzengruppen. Da aber die Halbgräser, die aus den Gebirgsgegenden Dalarnes eingesammelt waren, sich als recht N-reich auswiesen, so dürften dieselben trotz der geringen relativen Verdaulichkeit den gewöhnlichen Futtergräsern im Gehalt an verdaulicher N-Substanz nicht wesentlich nachstehen. Hierin liegt höchst wahrscheinlich die Ursache des hohen Ansehens, das die Halbgräser und das daraus bereitete Heu in den Gebirgsgegenden Dalarnes genieſsen. (LANDTBRUK'S Akademiens tidskrift 1893; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 249—57. April.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

W. Leybold, *Verbesserungen am Orsat'schen Apparate.* Vf. beschreibt den Wechselhahn für Apparate zur Gasanalyse, über welchen nach einer Arbeit von PETRZILKA nach Chem.-Ztg. bereits früher (S. 875) berichtet wurde. (J. f. Gasbel. **37**. 235—36. Frankfurt a/M.) ARENDT.

A. Ledebur, *Neue Untersuchungen über die Bestimmungen von Kohlenstoff im Eisen.* Diese Abhandlung erhielt als Lösung der im Jahre 1890 vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleifses ausgeschriebenen Aufgabe den ersten Preis. 1. Direkte Verbrennung im Sauerstoff. Dieselbe ergab unbefriedigende Resultate, da stets im Rückstande Graphit gefunden wurde. — 2. Direkte Verbrennung in Chromschwefelsäure nach JÜPTNER. Auch diese Methode ergab für Roheisen wie für Werkzeugstahl sowohl unter sich abweichende, als auch viel zu niedrige Werte. — 3. Direkte Verbrennung in Chromschwefelsäure nach SÄRNSTRÖM. (Verbrennung der Kohlenwasserstoffe durch Leiten über glühendes Kupferoxyd oder durch ein glühendes Platinhaarröhrchen.) Die Methode giebt bei Benutzung von Kupferoxyd für Roheisen und für Stahl sehr brauchbare Resultate. Die Kochdauer beträgt mindestens $2^1/_2$ Stdn. Bei der Benutzung des Platinhaarröhrchens bleiben leicht kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe infolge von Sauerstoffmangel unverbrannt. — 4. Verbrennung des Kohlenstoffs nach vorheriger Ausscheidung mit Kupfersulfat nach LUNGE. Das Verfahren giebt erheblich zu niedrige Zahlen. Die Verluste rühren hauptsächlich von der Kohlenwasserstoffentwicklung her, die während der Behandlung mit Kupfersulfat stattfindet. — 5. Dasselbe Verfahren nach SÄRNSTRÖM. Die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe werden aufgefangen und verbrannt. Das Ergebnis dieser Untersuchungsreihe ist eigentümlich. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Versuchsreihe 3 giebt graues Roheisen etwas zu niedrige Zahlen. Das weifse Roheisen und die Stahlsorten geben dagegen höhere Zahlen, ohne dafs es dem Vf. gelingt, eine befriedigende Erklärung dafür zu finden. — 6. Vorheriges Zerlegen des Eisens mit Kupferammoniumchlorid nach MAC CREATH. Das Verf. giebt bei richtiger Ausführung gute Zahlen. Bei Roheisen sind die Abweichungen etwas zu grofs. Höhere Werte erklären sich häufig durch einen Gehalt des Kupferammoniumchlorids an organischer Substanz. — 7. Zerlegung des Eisens mit Chlor. Dieses Verf. ist in einigen Fällen (Chromeisen, Ferrosilicium) das einzig verwendbare. Bei vorsichtiger Arbeit sind die Zahlen gut stimmend.

Auf Grund seiner Unterss. empfiehlt der Vf. besonders das Verf. 3. Dasselbe ist in den meisten Fällen brauchbar, wo in Schwefelsäure ll. Eisensorten untersucht werden sollen. Vf. glaubt aber, dafs die mittels des SÄRNSTRÖM'schen Kupfersulfat-Verfahrens (5) erhaltenen höheren Zahlen die richtigen sind.

	Graues Roheisen	Weifses Roheisen	Tiegelstahl	Darbystahl A	Darbystahl B
Verfahren 3.					
Mit Kupferoxyd, Durchschnitt	3,955	3,255	0,870	0,555	0,391
Gröfste Abweichung	0,024	0,064	0,059	0,099	—
Mit Platinrohr, Durchschnitt	3,871	3,248	0,859	0,550	0,380
Gröfste Abweichung	0,209	0,028	0,054	0,016	0,046
Verfahren 5.					
Mit Kupferoxyd, Durchschnitt	3,747	—	—	0,646	—
Gröfste Abweichung	0,132	—	—	0,033	—
Mit Platinrohr, Durchschnitt	3,760	3,387	0,903	0,664	—
Gröfste Abweichung	0,043	0,046	0,009	0,031	—
Verfahren 7.					
Durchschnitt	3,999	3,282	0,869	0,539	0,368
Gröfste Abweichung	0,112	0,018	0,089	—	—

Das empfohlene Verf. 3 wird folgendermafsen ausgeführt: Der Entwicklungskolben hat die von LUNGE (Stahl u. Eisen 1891. 666) beschriebene Einrichtung und

faſst etwa 400 ccm. Der seitlich angeblasene Fülltrichter mit Hahn steht in Verbindung mit einer mit Kalilauge gefüllten Schlange, in welcher die den Apparat durchströmende Luft gereinigt wird. Aus dem Kolben gelangen die Gase durch den Kühler nach dem Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase. Dasselbe hat 10 cm lichte Weite und 400 mm Länge u. ist mit grobkörnigem Kupferoxyd gefüllt. Das eine Ende des Rohres ist ausgezogen, so daſs es mit einer konz. Schwefelsäure enthaltenden Schlange direkt verbunden werden kann. Letztere wird mit dem Kaliapparat verbunden, an welchen sich ein Kugelrohr mit Schwefelsäure anschlieſst. Ein Aspirator saugt Luft durch den Apparat. 1,5 oder 3 g der Probe werden vorsichtig auf dem Boden des Kolbens verteilt, der Apparat wird mit kohlensäurefreier Luft gefüllt u. das Rohr zum Glühen gebracht. Nach Einschaltung des Kaliapparates u. des Kugelrohres, welche beide gewogen sind, werden 12, bezw. 15 ccm Chromsäurelsg. (180 g in 100 ccm W.), dann 200 ccm Säuregemisch (gleiche Raumteile Schwefelsäure und W. mit Chromsäure gesättigt) durch den Trichter eingelassen. Nach Herstellung der Verbindung mit der Kalischlange läſst man während der Dauer der Operation den Apparat einen Luftstrom von 2—3 Blasen in der Sekunde durchstreichen. Die Fl. wird allmählich zum Sieden erhitzt und $2^1/_2$—3 Stdn. sd. erhalten. Für gewisse Eisensorten eignet sich auch ganz gut das von SÄRNSTRÖM verwendete Platinhaarröhrchen. Dasselbe besitzt eine lichte Weite von 0,5 mm und hat eine Länge von 300 mm. Es ist in der Mitte zu einer Schleife von etwa 25 mm Durchmesser gebogen. An den Enden sind messingene Schlauchstutzen angelötet. Das Rohr hängt in einem einfachen, verstellbaren Träger. Die Schleife wird mit einem Flachbrenner erhitzt. Hierbei ist auf die Zuführung einer genügenden Menge Luft, besonders im Momente der stärksten Entwicklung, besondere Aufmerksamkeit zu verwenden.

Zur Ausführung des Versuches 5 werden 1,5 g der Probe im verschlossenen Kolben 6 Stdn. lang der Einw. von 25 ccm Kupfersulfatlsg. ausgesetzt. Die sich entwickelnden Gase bleiben somit im Kolben eingeschlossen. Nach beendeter Rk. werden 10 ccm Chromsäurelsg., 50 ccm Säuregemisch u. 50 ccm konz. Schwefelsäure zugelassen, die im Kolben vorhandenen Gase durch das glühende Platinrohr geleitet und die Verbrennung wie gewöhnlich zu Ende geführt.

Das Chlorverfahren 7 weicht insofern vom üblichen Verf. ab, als der Kohlenstoff, statt direkt im Sauerstoffstrome verbrannt zu werden, vorher auf ein Asbestfilter gebracht und zur Befreiung von Chlor und Chlorid mit kaltem und warmem W. ausgewaschen wird. Hierbei geht leicht Kohlenstoff mit durch das Filter.

Von allgemeinen Beobachtungen, die der Vf. bei seinen Verss. machte, ist noch bemerkenswert, daſs, wenn die Temperatur im Arbeitsraume über 20° stieg, der Kaliapparat mehr W. verlor, als das kleine vorgelegte Chlorcalciumrohr zurückzuhalten vermochte. Das dem Kaliapparat folgende gewogene Schwefelsäurerohr, welches natürlich von dem Aspirator durch ein Chlorcalciumrohr isoliert war, nahm nach vierstündigem Durchleiten von Luft bei 24° 11 mg zu! (Hieraus ergeben sich auch für die Ausführung der organischen Elementaranalyse beachtenswerte Folgerungen. D. Ref.) Auſserdem ist zu beachten, daſs der Inhalt der beiden Schwefelsäureröhren im richtigen Verhältnis zu einander stehe; denn da die bei dem Kaliapparat vorgelegte Schlange der Luft eine gröſsere Oberfläche bietet, als das dem Apparate folgende Kugelrohr, so kann unter Umständen vor dem Kaliapparat ein stärkeres Austrocknen der Luft stattfinden, als hinter demselben, wodurch Verluste entstehen würden.

Zur Bestimmung von Graphit wird empfohlen, für je 1 g Eisen 25 ccm Salpetersäure (D. 1,8) anzuwenden. Das Eisen wird in einem ERLENMEYER-Kolben, der in kaltes W. gestellt ist, mit der Säure übergossen. Wenn die Rk. beendigt ist, wird die Fl. erhitzt und wenigstens eine Stunde im gelinden Sieden erhalten. Der Graphit wird auf ein Asbestfilter gebracht und bis zum Aufhören der Eisenreaktion gewaschen. Er wird dann entweder naſs in Chromschwefelsäure oder nach dem

Trocknen bei 130° im Sauerstoffstrom verbrannt. In letzterem Falle wird der Graphit bis zur hellen Rotglut in Luft erhitzt und hierauf wenigstens $^5/_4$ Std. dem Sauerstoffstrom ausgesetzt, da sonst ein Teil unverbrannt bleibt.

Die kolorimetrische Kohlenstoffprobe. Vf. findet, dafs, vorausgesetzt den gleichen Zustand des Kohlenstoffs in den Stahlproben, Stahle verschiedenster Herkunft miteinander vergleichbar sind; eine Ausnahme machte nur Bessemerstahl. Die verwendeten Proben hatten einen C-Gehalt von 0,30—1,00 %. (Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1893. 280—318; Stahl u. Eisen **14**. 8. 359—61. 15/4.) MEYER.

Die Bestimmung der Phosphorsäure. Die amerikanische Vereinigung amtlicher landwirtschaftlicher Chemiker hat in ihrer in Chicago abgehaltenen Versammlung ins einzelne gehende Vorschriften aufgestellt über die Vorbereitung der Probe, die Best. der Feuchtigkeit und der wasserlöslichen, citratunlöslichen und gesamten Phosphorsäure, sowie über die Bereitung der Reagenzien (Ammoncitratlösung, Molybdänlösung, Ammonnitratlsg., Magnesiamixtur, Ammoniak für das Auswaschen und Magnesiumnitrat). (Chem. News **69**. 176—78. 13/4.) BODLÄNDER.

Alexander Cameron, *Die Bestimmung von Kieselsäure.* Wenn man, um die Kieselsäure unl. zu machen, mit Säuren auf dem Wasserbade eindampft, geht viel SiO_2 in das Filtrat; dieses mufs wieder eingedampft, aufgenommen u. filtriert werden, und diese Operation mufs noch zweimal wiederholt werden, ehe alle SiO_2 unl. gemacht ist. Wird die SiO_2 bei höherer Temperatur über freiem Feuer unl. gemacht, so enthält nur das erste Filtrat von der Hauptmenge der SiO_2 etwas gelöste SiO_2, die Filtrate von dieser aber sind kieselsäurefrei. HCl und H_2SO_4 machen unter gleichen Bedingungen gleichgrofse Mengen SiO_2 unl.; die Anwendung von HCl ist aber vorzuziehen, weil bei Anwendung von H_2SO_4 viel Thonerde, Eisenoxyd u. Kalk die unl. Kiesels. verunreinigen. (Chem. News **69**. 171—72. 13/4.) BODLÄNDER.

Franz Hundeshagen, *Acidimetrische Bestimmung der Wolframsäure.* Die Wolframs. läfst sich mit Alkali unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrieren. 1 ccm Normallauge = 0,116 g WO_3 = 0,092 g W. Die Wolframs., die aus ihren Verbb. in unl. Form abgeschieden wurde, wird mit 5—10% KNO_3-Lsg. bis zur Neutralität gewaschen, hierauf mit dem Filter in eine Schale gebracht, mit W. verrührt, zum Sieden erhitzt, einige Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zugegeben u. mit Normallauge versetzt, bis sich die Wolframs. gelöst hat, und bleibende Rotfärbung eintritt. Es ist vorteilhaft, einen Überschufs von Lauge anzuwenden, und mit Säure zurückzutitrieren. (Chem.-Ztg. **18**. 547. 14/4.) MUHLERT.

L. Sostegni und **F. Carpentieri**, *Arata's Methode zum Nachweise künstlicher Farbstoffe im Weine.* Die Methode (vgl. **87**. 583. 702) beruht auf der Anwendung von Wolle, welche die Farbstoffe aus dem Weine auszieht, so dafs sie dann speziellen Rkk. unterworfen werden können. Vff. haben diese Methode an verschiedenen italienischen Weinen geprüft und zufriedenstellende Resultate erhalten, wenngleich eine Sicherstellung derselben durch anderweite Prüfungen immer noch anzuraten ist. (Staz. sperim. agric. ital. **26**. 151—63. Februar.) SACHSSE.

L. Prunier, *Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Methyl- und Äthylalkohol.* Die Alkohole oder ihre Derivate müssen zunächst durch Jodwasserstoff in Jodmethyl, bezw. Jodäthyl umgewandelt werden, die man dann mit Chloroform ausschüttelt. Das überschüssige Jod wird mit wss. Kalilauge entfernt. Die Chloroformlösung wird dann mit einer wss. Lsg. von Silbernitrat und etwas feuchtem Silberoxyd geschüttelt, und das Jodsilber wie gewöhnlich behandelt und gewogen. Hat man es nur mit einem Alkohol zu thun, so ist damit die Bestimmung zu Ende. Sind beide Alkohole vorhanden, so mufs man nun verschiedene Rkk. zu Hilfe nehmen. Man kann den Methylalkohol durch Umwandlung in Ameisensäure charakterisieren

oder den Äthylalkohol in Jodoform umwandeln und dasselbe wägen. Vf. [illegible] noch mehrere ähnliche Vorschläge ohne bestimmte Angaben, so daſs ein [illegible] Eingehen darauf unnötig scheint. (J. Pharm. Chim. **29**. [5.] 407—10. 15/4.) Sac[illegible]

Adolf Jolles, *Über quantitative Bestimmung des Bilirubins in der Galle.* Chlf. gel. Bilirubin läſst sich bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen a[illegible] längerer Einwirkungsdauer quantitativ durch alkoh. $^1/_{100}$-N.-J-Lsg. in Biliverdin [illegible] führen. Dasselbe erreicht man mit $^1/_{100}$-N.-HÜBL'scher J-Lsg., wobei allerdings [illegible] eine weitergehende Oxydation eintreten kann. Der Oxydationsprozeſs verläuft wie folg[illegible]

$$\underset{\text{Bilirubin.}}{C_{33}H_{36}N_4O_6} + 4J + 2H_2O = \underset{\text{Biliverdin.}}{C_{33}H_{36}N_4O_8} + 4HJ.$$

Das Ende der Reaktion erkennt man an der rein grünen Farbe der mit ^{1}[illegible]-[illegible] $Na_2S_2O_3$ zurücktitrierten Lsg., sowie an dem charakteristischen Biliverdinspektru[illegible]

Wie reines Bilirubin verhält sich auch das Bilirubin der menschlichen [illegible] tierischen Galle, und zwar erfolgt hier die Rk. unmittelbar auf Zusatz der alkoh[illegible] $^1/_{100}$-N.-J-Lsg. Aus der verbrauchten J-Menge läſst sich auch hier der Bilirubingeh[illegible] genau bestimmen. Der Bilirubingehalt schwankte:

bei Rindergallen von	. .	0,024 bis 0,047%
„ Schweinegallen von	.	0,051 „ 0,206 „
„ Menschengallen von	.	0,154 „ 0,262 „

(Z. Österr. Apoth.-V. **32**. 179—80. Min. Lab. von M. u. A. JOLLES.) HEFELMANN.

C. Glücksmann, *Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestim[illegible] in den offizinellen Wässern.* Der vorliegende Teil der Monographie Vfs. umfa[illegible] lediglich die Geschichte der Blausäurebestimmung in Aqua amygdalarum und [illegible] cerasi. (Forts. folgt.) (Pharm. Post **27**. 145—47.) HEFELMANN.

O. Rössler, *Die quantitative Eiweiſsbestimmung nach Esbach.* Vf. bestätigt durch eine Reihe von Analysen die Behauptung von GRUTTERINK (S. 846), daſs die ESBACH'sche Eiweiſsbestimmungsmethode durchaus unzuverlässig ist. (Apoth.-Ztg. **14**. 59[illegible] Baden-Baden.) MÜHLERT.

Viktor Vedrödi, *Die Untersuchung unserer Milchsorten.* Bei 130 Milch-, Sahne- und Rahmproben hat Vf. SOXHLET's aräometrisches Fettbestimmungsverfahren mit der Milchfettbestimmungsmethode nach LIEBERMANN und SZÉKELY (**33**. I. 502) verglichen. Letzteres Verf. lieferte durchgängig höhere Werte, jedoch nur ausnahmsweise um +0,10—0,15% höhere Zahlen. Zumeist betrug die Differenz nur +0,[illegible] bis +0,06%. Hiernach erscheint das Verfahren von LIEBERMANN und SZÉKELY als brauchbar für die Milchkontrolle, zumal es leichter auszuführen ist, als SOXHLET's Verf. Bei Rahm werden 100 ccm in einer Reibschale mit dem gleichen Volum W. innig verrieben und aus der Mischung eine Probe zur Analyse verwendet. Vf. hält die Werte nach LIEBERMANN und SZÉKELY für unmittelbarer und verläſslicher, als die nach SOXHLET. Zum Schlusse zieht Vf. Folgerungen aus seinen Analysen betr. der Grenzwerte für Fett in Milch, Sahne und Rahm, die jedoch selbst für lokale ungarische Verhältnisse deshalb kaum beachtlich sind, weil sich die Analysen nicht auf Stallprobenmilch, sondern augenscheinlich auf Marktmilch beziehen. Erst bei einem Fettgehalt von <2% glaubt Vf., auf Wässerung schlieſsen zu dürfen. Wenn Vf. schlieſslich ein Milchregulativ für Ungarn fordert, das nur einen Minimalfettgehalt festlegt, so übersieht er, daſs ein Minimalfettgehalt allein den Konsumenten vor Vermögensschädigung nicht zu schützen vermag. (Z. Nahrungsm. Hyg. Wa[illegible] **8**. 92—95.) HEFELMANN.

Jos. Herz, *Nachweis der Milchfälschung durch Vergleich mit der Stallprobe.* Zur Berechnung des Grades einer Milchfälschung kann man sich folgender Formeln

bedienen, vorausgesetzt, dafs sich mehr als 4% Wasserzusatz ergeben, u. die Trockensubstanz weniger als 27,6% Fett enthält:

$$\text{I.}\quad w = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_1}$$

$$\text{II.}\quad v = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2}$$

$$\text{III.}\quad \varphi = f_1 - f_2 + \frac{f_2(f_1 - f_2)}{100}$$

$$\text{IV.}\quad \varphi = f_1 - \frac{\left[100 - \left(\frac{Mf_1 - 100f_2}{M}\right)\right]}{100} \cdot \frac{\left[f_1 - \left(\frac{Mf_1 - 100f_2}{M}\right)\right]}{100}.$$

w = Wasserzusatz der verd. Milch in Prozenten; v = Wasser, zugesetzt zu 100 Tln. der reinen Milch; φ = Fettentzug für 100 Tle. der reinen Milch (Formel III. dient zur Berechnung blofser Abrahmung; IV. zur Berechnung des Grades der Fälschung bei gleichzeitiger Abrahmung und Wässerung); r = fettfreie Trockensubstanz; f = Fett der Milch; $M = 100 - w$ = Menge der nicht verdünnten Milch in 100 Teilen der verd. Milch. Da in Norddeutschland der Wert der Stallprobenanalyse vielfach angezweifelt wird, so hat Vf. die Bedingungen zu finden gesucht, unter denen die normale Zus. der Milch im Allgäu Veränderungen unterworfen wird. Die Morgen- und Abendmilch eines Memminger Stalles von sieben Kühen wurde den ganzen September 1893 hindurch vollständig analysiert. Die Melkzeiten wurden nicht immer genau eingehalten, zumal Sonntags nicht, und einige Male wurden auch ein paar Liter Milch verkauft, noch ehe die ganze Milchmenge gesammelt worden

		Fett		Trockensubstanz		Fettfreie Trockensubstanz	
		Prozente	±*)	Prozente	±*)	Prozente	±*)
Morgenmilch	Mittel . . .	3,964	−0,017	12,940	+0,018	8,976	+0,002
„	Maximum .	4,42	+0,465	13,573	+0,723	9,295	+0,413
„	Minimum .	3,40	+0,570	12,266	−0,706	8,813	−0,438
Abendmilch	Mittel . . .	3,789	+0,000	12,726	+0,020	8,937	+0,019
„	Maximum . .	4,35	+0,570	13,308	+0,060	9,282	+0,306
„	Minimum . .	3,35	−0,340	12,204	−0,432	8,696	−0,221

		Milch D.		Rahm		Fett in der Trockensubstanz	
		Grad	±	Grad	±	Prozente	±
Morgenmilch	Mittel . . .	31,9	+0,07	28,58	−0,033	30,60	−0,10
„	Maximum .	32,9	+1,4	29,46	+1,14	32,78	+2,22
„	Minimum .	30,9	−1,3	27,74	+1,24	27,72	−2,64
Abendmilch	Mittel . . .	31,7	+0,08	28,60	−0,02	29,76	−0,010
„	Maximum . .	33,0	+1,3	29,54	+1,04	32,69	+2,80
„	Minimum . .	30,6	−1,2	27,24	−1,51	27,17	−1,88

*) Unterschied im Vergleich der Probe, welche 24 Stdn. später entnommen wurde.

war. Eine Kuh erkrankte an Euterentzündung, und zwei andere kalbten. Von Zeit zu Zeit dienten die Kühe als Zugvieh. Die Weide war zu Zeiten dürftig, das Wetter regnerisch und kalt, so dafs die Kühe nur nachmittags aus dem Stall kamen. Die Fütterung war sehr unregelmäfsig und bestand anfänglich aus Hopfenzweigen und Wiesenklee, später fütterte man das Vieh sehr unregelmäfsig mit Hopfenschöfslingen, Heu, Rüben, Kartoffeln etc. (Fortsetzung folgt.) (Rev. intern. falsific. **7**. 130—32.)

HEFELMANN.

L. Cantoni und **L. Carcano**, *Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter während eines Jahres.* Vff. haben in mehreren italienischen Buttersorten den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren fortlaufend von Woche zu Woche ein ganzes Jahr hindurch bestimmt, um die Schwankungen infolge der verschiedenen Verhältnisse kennen zu lernen. Als Maximum und Minimum stellte sich bei drei reinen Buttersorten heraus:

Maximum	30,40	30,60	30,47
Minimum	27,06	27,22	28,16.

(Staz. sperim. agric. ital. **26**. 131—37. Februar.) SACHSSE.

E. Zenoni, *Die Absorption von Jod durch Butter.* Vf. weist nach, dafs die Jodzahl bei verschiedenen italienischen Buttersorten sehr verschieden ausfallen kann, u. dafs daher auf die Ermittelung dieser Zahl kein Verf. zur Unterscheidung von Naturbutter u. verfälschter Butter gegründet werden kann. (Staz. sperim. agric. ital. **26**. 121—30. Februar.) SACHSSE.

Gerber, *Über Acid-Butyrometrie mit Versuchen.* Es werden eine grofse Reihe vergleichender Beobachtungen aus der Praxis über den Wert der acid-butyrometrischen Fettbestimmungsmethode gegenüber den gewichtsanalytischen Fettbestimmungen und der SOXHLET'schen Methode mitgeteilt, welche durchweg eine ausgezeichnete Übereinstimmung zeigen. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 130—31. 30/3. Zürich.)

MEYER.

Barth, *Der Wert der Schmitt'schen neueren Untersuchungsmethoden für die Weinanalyse und die Beurteilung der Weine.* Mit Recht wird in dieser Abhandlung hervorgehoben, dafs die interessanten u. lehrreichen Ergebnisse über die Zusammensetzung der Ausleseweine, welche SCHMITT in seinem Werke: „Die Weine des herzogl. nassauischen Kabinettkellers", niedergelegt hat, nicht ohne weiteres für gewöhnliche Handelsweine mafsgebend sein können, und dafs durchaus kein Grund vorliegt, die für letztere durch ein aufserordentlich reichliches Analysenmaterial von gleichartigen Weinen gewonnenen Beurteilungsnormen zu ändern. Es nehmen eben die Kabinettsweine bei ihrem durchweg hohen Alter und der hierdurch bedingten Konzentration eine Ausnahmestellung ein. Zwei analytische Methoden jedoch, mit welchen die SCHMITT'sche Arbeit die Weinanalyse bereichert hat, können auch für die gewöhnlichen Weine von grofsem Wert werden; nämlich die Bestimmung der freien schwefligen Säure neben der in organischer Verb. vorhandenen aldehydschwefligen Säure, sowie die Bestimmung der Verseifungszahl u. der Esterzahl für die flüchtigen Ester als Mafsstab für die in Esterbindung vorhandenen fixen und flüchtigen Säuren des Weines. Die Anwendung der hierauf bezüglichen SCHMITT'schen Methoden auf die Analyse einiger elsafs-lothringischer Naturweine, sowie eines selbstbereiteten, sehr alkoholreichen Rosinenweines lassen den Wert derselben für die Beurteilung von Handelsweinen deutlich hervortreten. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 162—66. 30/3. Rufach.) MEYER.

Barth, *Über Aschengehalte der 1893er Weine und die Ausführung der Aschenbestimmung.* Es ist schon von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, dafs die Weine des Jahrganges 1893 hinsichtlich ihres Aschengehaltes vielfach den vom

Bundesrat festgesetzten Minimalwert von Natur aus nicht erreichen (vgl. SCHNELL S. 935). Das trifft auch für die 1893er Weine Elsaſs-Lothringens zu, wie die mitgeteilten Aschenbestimmungen in sechs Naturweinen, aus drei verschiedenen Gemarkungen stammend, zeigen. Diese Abnormität läſst sich einmal durch ungenügende Feuchtigkeitsaufnahme, andererseits durch die den Reifeprozeſs beschleunigende Hitze erklären, welche die Bildung einer groſsen Menge Weinsäure begünstigte, so daſs während und nach der Gärung die an sich geringen Aschenbestandteile noch durch Ausscheidung von Weinstein vermindert wurden. Bei allen aschenarmen Weinen sollte zur Orientierung über die etwaige spätere Aschenverminderung die Weinsäurebestimmung nach HALENKE und MÖSLINGER ausgeführt werden. Jedenfalls dürfen die 1893er Weine, welche den Normalaschengehalt nicht erreichen, sonst aber die Zus. normaler Weine zeigen, nicht als gefälscht betrachtet werden. Was die Ausführung der Aschenbestimmung selbst betrifft, so sind Verluste nicht zu vermeiden, wenn man die rotglühende Extraktkohle mit den Alkalicarbonaten in Berührung läſst, da letztere unter solchen Umständen bis zum Freiwerden von met. Kalium reduziert werden können, welches sich zum Teil verflüchtigt. Der Extrakt darf nicht angezündet, sondern muſs bei kleiner Flamme vollständig verkohlt und dann die Kohle vor dem vollständigem Verbrennen mit heiſsem W. ausgelaugt werden. Einige Parallelbestimmungen zeigen, daſs eine Aschenbestimmung ohne Auslaugen auch bei sonst gröſster Vorsicht zu geringe Werte ergiebt. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 166—68. 30/3. Rufach.) MEYER.

A. Denayer, *Zusammensetzung und Analyse der Peptone.* (Schluſs v. S. 929.) A. Bestandteile des Nds. 1. *Leim.* Nach dem völligen Auswaschen mit absol. A. preſst man das Filter zwischen den Fingern möglichst ab und giebt es dann in einen Kolben mit k. 10%ig. A. und läſst es an einem kühlen Ort 24 Stunden stehen. Der Leim quillt stark auf, bleibt aber ungel. und schlieſst zuweilen Spuren von Albuminen und Extraktivstoffen ein. Man trennt den Leim durch Filtrieren von den Albuminen, l. den Leim in h. Wasser und bestimmt im Leim N nach KJELDAHL. N × 5,44 = Leim. — 2. *Albumine.* Der beim Lösen des Leimes in h. W. verbleibende Nd. wird getrocknet und gewogen. — 3. *Leimpepton,* Das Filtrat von 1 wird in 2 Teile geteilt; die eine Hälfte wird mit $HgCl_2$ gefällt, die Fl. mit NaOH neutralisiert und der Nd., Albumosen und Hg-Pepton, gesammelt. Man hebt den Nd. für die Behandlung nach 4. auf. Das Filtrat enthält Leimpepton, das aus N × 5,44 berechnet wird. — 4. *Albumosen und Acidalbumine.* Man fällt die zweite Hälfte des Filtrates von 3. mit überschüssigem $(NH_4)_2SO_4$ bei 50°, bestimmt im trockenen Nd. SO_3 und Gesamt-N und berechnet daraus die Albumosen. — 5. *Albuminpepton.* Man bestimmt den N-Gehalt des Hg-Nds. von 3. — 6. *Mineralsalze.* Bestimmt in einem zweiten Teile des Nds. A.

B. Bestandteile der alkoh. Lsg. 1. *Albuminpepton.* Man destilliert in einem Teilen der Lsg. den A. ab, nimmt den Rückstand mit W. auf, fällt mit $HgCl_2$, neutralisiert mit NaOH, filtriert, wäscht mit W. aus und zers. den Hg-Nd. mit H_2S. Im Filtrat bestimmt man N(N × 6,25 = Albuminpepton) und zählt den Wert dem von A 5. zu. — 2. *Normale Extraktivstoffe.* Man verdampft einen anderen Teil der alkoh. Lsg. zu Trockne, nimmt den Rückstand mit wenig W. auf, fällt mit Phosphorwolframsäure (50 g Na_2WO_4, 1000 g sd. W., 100 g H_3PO_4, 150 g HCl), jedoch nicht im Überschuſs. Nach STUTZER fällt dieses Reagens die normalen Extraktivstoffe des Fleisches: Kreatin, Kreatinin, Xanthin u. Hypoxanthin, während die Zersetzungsprodukte: Leucin, Tyrosin, Harnstoff etc. gel. bleiben. Im Nd. bestimmt man N, zieht von dem Befunde den unter 1 gefundenen Pepton-N ab und multipliziert die Differenz mit 3,12 zur Berechnung der normalen Extraktivstoffe. — 3. *Mineralsalze.* Differenz der Gesamtasche und der Asche des A.-Nds. A. — 4. *Zersetzungsprodukte*

(Leucin, Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Amidosäuren aus Albuminen und Leim, Harnstoff, Milchsäure, Amidobuttersäure, Asparaginsäure) werden aus der Differenz des Gesamtrückstandes von B. und der Summe von Albuminpepton, normalen Extraktivstoffen und Salzen bestimmt.

Leim widersteht der Verdauung durch Pepsin sehr energisch; ist das Pepsin nicht sehr wirksam, u. die Säure zu gering, so bleibt es nach 6 Stunden noch intakt, während bereits alles Albumin verdaut ist. — *Leimpepton*, das Produkt der sauren Pepsinverdauung des Leims und der Neutralisation durch NaOH, wird im Gegensatz zum Albuminpepton nicht durch $HgCl_2$ gefällt, wohl aber durch A. u. überschüssiges $(NH_4)_2SO_4$. Es giebt die Biuretreaktion. — *Albumosen* sind ll. in kalter gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., werden aber durch warm (50°) gesättigte Lsg. vollständig ausgefällt. (Rev. intern. falsific. **7**. 127—30.) HEFELMANN.

Hasterlik, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Fleischkonserven.* Das Mifstrauen, welches im allgemeinen den in Blechbüchsen verpackten Fleischkonserven aufsereuropäischer Provenienz entgegengebracht wird, mufs demjenigen, der mit der Geschäftsgebarung gewisser amerikanischer Firmen vertraut ist, nur allzu gerechtfertigt erscheinen. Dafs zu der Herstellung von „Corned-Beef" häufig genug Pferdefleisch, und zwar solches von sehr fragwürdiger Qualität verwendet wird, ist eine bekannte Thatsache. Leider reichen unsere Kenntnisse über die Unterscheidungsmerkmale von Pferdefleisch und Rindfleisch zur Feststellung einer Beimengung des ersteren zum Rindfleisch in Konserven nicht aus. Die praktisch brauchbarsten Kennzeichen, welche das dem Fleische anhängende Fett liefert, sind nicht verwendbar, da bei der betrügerischen Fabrikation von Fleischkonserven eine ausschliefsliche Verwendung von Pferdefett, welches sich durch seine stark gelbe Farbe u. dünnflüssige Beschaffenheit sofort kenntlich machen würde, vollkommen ausgeschlossen ist. Vf. hat sich nun die Frage vorgelegt, ob das bedeutend höhere Jodadditionsvermögen, welches das Pferdefett dem Fette der landwirtschaftlichen Schlachttiere gegenüber zeigt, nur dem äufserlich am Fleische haftenden Fette eigen ist, oder ob es auch das zwischen den Muskelfasern abgelagerte, nicht oder wenig sichtbare Fett charakterisiert. Diese Frage ist für die Unters. von Konserven, bei denen es sich um fettfreies oder mindestens fettarmes Fleisch handelt, von gröfster Bedeutung. Das mit Petroläther aus äufserlich fettfreiem Pferdefleisch extrahierte Fett zeigte thatsächlich im Durchschnitt die Jodzahl 82, das auf analoge Weise erhaltene Rinderfett im Mittel die Jodzahl 54. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wurden einige Konserven auf eine Beimengung von Pferdefleisch untersucht, und zwar mit negativem Erfolge, insofern die höchste für Rindfleischfett erhaltene Jodzahl nicht überschritten, demnach der für Pferdefleisch geltende niedrigste Wert nicht im entferntesten erreicht wurde. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 127—29. 30/3. München.) MEYER.

Technische Chemie.

A. Ledebur, *Über den Schwefel im Eisen.* Anknüpfend an frühere Diskussionen über die Entschwefelung des Eisens (Stahl u. Eisen 1893. 49. 165. 168), glaubt Vf., zunächst bestreiten zu müssen, dafs Kalk als solcher im stande sei, Schwefeleisen im Sinne der Gleichung $CaO + FeS = CaS + FeO$ zu zerlegen, ohne dafs ein reduzierendes Agens dabei mitwirkt. Die gegenteiligen Resultate, welche STEAD bei Anwendung von SANITER's Verf. (Entschwefelung des flüssigen Eisens durch Zusatz eines Gemisches von Kalk und Chlorcalcium) erhalten hat, können nicht als entscheidend gelten, da das verwendete Eisen kohlenstoffhaltig war. Andererseits ist nicht zu bezweifeln, dafs eine Entschwefelung des Eisens durch basische, zumal kalkreiche Schlacken ohne Mitwirkung von Kohlenstoff möglich ist; dieselbe beruht jedoch

höchstwahrscheinlich darauf, dafs Schwefeleisen sich in basischen Schlacken zu lösen vermag, ohne zersetzt zu werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dafs schwefelhaltige Schlacken, selbst wenn sie stark basisch sind, auch umgekehrt Schwefel an das Eisen abgeben können. Wie CAMPBELL's Verss. gezeigt haben, liegt diese Gefahr nahe, wenn der ursprüngliche Schwefelgehalt des Eisens weniger als 0,1% beträgt. Dafs ein Zusatz von Manganerzen die Entschwefelung erleichtert, ist bekannt. Von diesen Erwägungen ausgehend, kann man dem Saniterverfahren vom theoretischen Standpunkte aus eine Berechtigung nicht absprechen; für die Anwendung im Betriebe ist dasselbe jedoch nicht geeignet. Die Entschwefelung des Roheisens geschieht bequemer, billiger und zuverlässiger nach dem Manganmischverfahren; für die Anwendung des Verfs. im Martinofen aber fehlt die Veranlassung, da schwefelreiche Einsätze hier nur selten verarbeitet werden.

Auch bei dem Thomasverfahren fällt die Entschwefelung desto wirksamer aus, je höher der ursprüngliche Schwefelgehalt des Einsatzes ist. Nach HILGENSTOCK's Erfahrungen wird hierbei während des Vorblasens zunächst nicht selten Schwefel aufgenommen, statt abgeschieden, wenn der Kalk schwefelhaltig ist. Die durch HILGENSTOCK, NIEDT und THOMSON angestellten Versuche lassen ferner deutlich erkennen, von wie bedeutsamem Einfluſs die Anwesenheit einer bestimmten Menge Mangan auf das beim Thomasprozeſs erreichbare Maſs der Entschwefelung ist. THOMSON fand beim Cupolofenschmelzen, dafs der Schwefelgehalt durch Aufnahme von Schwefel aus dem Koks um so beträchtlicher stieg, je niedriger der Mangangehalt des eingesetzten Roheisens war, so dafs der Schwefelgehalt des fertigen Flufseisens noch höher ausfiel, als der des Roheisens vor dem Schmelzen, wenn der Mangangehalt des Rinneneisens nicht über 0,425% hinausging. Bei einem Mangangehalt von 0,7% wurde dagegen eine Abnahme des Schwefelgehaltes um 34,7% erzielt. Ein Zusatz von Flufsspat und Kalk oder Kalk und Chlorcalcium übte keine merkliche Wirkung aus. Nach den Unterss. von NIEDT scheidet sich beim Thomasverfahren etwa der dritte Teil des gesamten vorhandenen Schwefels als schweflige Säure aus. Vf. bespricht dann die Verss. von HILGENSTOCK (Inaug.-Diss., Erlangen 1893) über das Verhalten schwefelhaltiger Verbb. zum Eisen, sowie des Schwefeleisens zu anderen, bei der Eisendarstellung eine Rolle spielenden Körpern. Dieselben beziehen sich auf die Einw. von Mangan, Aluminium, Nickel, Kupfer, Chrom u. Siliciumeisen auf Schwefeleisen, sowie auf die Einw. schwefelhaltiger Gase auf Mangan und Eisen und auf einige Metalloxyde. (Stahl u. Eisen **14**. 8. 336—41. 15/4.) MEYER.

A. Hilger, *Über Kornfuselöl.* Vf. hat bei Gelegenheit der Unters. von Kornbranntweinen die Bestandteile der unteren Schichten des Lutterbehälters der Fabrik von WILH. UHLEY in Nordhausen studiert. Das Untersuchungsobjekt war eine bräunlichgelbe, ölartige Fl. von intensiv aromatischem Geruch, in welcher eine geringe Menge eines festen Körpers suspendiert war. Dieses Produkt wird, wie es scheint, dem Maischmaterial (Roggen, Weizen, Hafer etc.), sowie der zu destillierenden vergorenen Maische zugesetzt. (Der hierauf bezügliche Satz ist übrigens gänzlich unverständlich, da er durch Schreib- oder Druckversehen vollständig verstümmelt ist. D. Ref.) Beim Abkühlen erstarrt die ganze Fl. zu einem gelben Krystallbrei von *Stearinsäure.* Daneben konnten isoliert werden *Palmitinsäure*, *Caprinsäure*, *Laurinsäure* und ein *normaler Nonylalkohol*, welchem ein *sekundärer Nonylalkohol* und etwas *Glycerin* beigemengt war. Aufser diesen Bestandteilen ist noch ein A. mit höherem Kohlenstoffgehalt vorhanden, welcher bei 15 mm zwischen 205—210° überging und zu einer grofsblätterigen Krystallmasse erstarrte, F. 25—27°. Derselbe konnte weder acetyliert, noch benzoyliert werden. Die Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder mit Ferricyankalium ergab Palmitinsäure. Seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt. Die mitgeteilten Verss. lassen erkennen, dafs das Ferricyankalium als

oxydierendes Agens bei den höheren Gliedern der Alkohole der Methanreihe mit Erfolg verwendet werden kann. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 132—36. 30/3. München.) MEYER.

Th. Hoffmann, *Beitrag zur Weinstatistik für Elsafs-Lothringen.* Auch aus dieser Publikation ergiebt sich die Anormalität vieler 1893er Weine. Bei relativ hohem Alkoholgehalt und wenig Säure sind sie arm an Extrakt, und ihr Aschegehalt bleibt häufig unter dem gesetzlich festgestellten Minimalwert. (Forschungsberichte über Lebensmittel **1**. 5. 168—69. 30/3. Riedesheim i. E. Lab. d. Ver. zur Förd. landw. Stud.) MEYER.

Carl Otto Weber, *Echtfärbung der Baumwolle mit Benzidinfarbstoffen.* Die echten Färbungen beruhen auf Lackbildung mit oder ohne chemische Beteiligung der Faser. Bei der Färbung der Wolle mit saueren oder basischen Farbstoffen und mit solchen, die zwar auf gechromte Wolle gefärbt werden, jedoch lackbildungsfähige Amidogruppen besitzen (**93**. II. 633), tritt Beteiligung der Faser ein. Die Baumwollfaser beteiligt sich an der Lackbildung wahrscheinlich nur bei direkter Färbung mit basischen Farbstoffen, sonst spielt sie nur die Rolle des „Lackträgers". Das Aufgehen der Diamin- und Benzidinfarbstoffe auf die Faser ist ein rein physikalischer Vorgang. Diese Farbstoffe befinden sich, chemisch betrachtet, in der Baumwollfaser im freien Zustande, wodurch sich die Säureempfindlichkeit, Bügelungechtheit und das Bluten in der Wäsche erklärt. Auf Wolle sind die Benzidinfarbstoffe äufserst lichtecht, und zwar deshalb, weil die Amidogruppen der Wolle sich mit den Sulfogruppen dieser Farbstoffe unter Lackbildung vereinigen, u. die mit Salicylsäure dargestellten Farbstoffe auf chromierte Wolle gefärbt werden. Die Anwendung der Benzidinfarbstoffe würde sehr an Ausdehnung gewinnen, wenn es gelingen würde, geeignete Lackbildungsmethoden aufzufinden. In den Benzidinfarbstoffen sind als lackbildende Gruppen die Sulfo- und Oxycarboxylgruppe vorhanden. Die Lackbildung in der Sulfogruppe mit anorganischen Lackbildnern auf der Faser ist praktisch wertlos. Viel bessere Resultate giebt jedoch die Wolle selbst, welche mit den Farbsäuren der sulfonierten Farbstoffe, Lacke (Färbungen) giebt. Die Proteïdnatur der Wolle steht fest, ihre Unlöslichkeit macht jedoch ihre Verwendung als Lackbildner, für andere Zwecke als die der Wollfärbung selbst, unmöglich. Unter den Zersetzungsprodukten der Wolle durch Barythydrat wurde eine Amidosäure, die Lanugins. (CHAMPION, C. r. **72**. 330), aufgefunden, von welcher KNECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **89**. 1120) annimmt, dafs sie sich während des Färbeprozesses in der Wollfaser bildet und sich sodann mit der Farbsäure des Farbbades in der Wollfaser unter Lackbildung vereinigt. KNECHT gründet diese Ansicht auf die von ihm beobachtete Thatsache, dafs die Lanugins. mit den SS. der freieren Farbstoffe, besonders der Benzidinfarbstoffe, echte Lacke bildet. Vf. findet obige Ansicht zu weitgehend, da die Bildung der Lanugins. bei Behandlung der Wolle mit kalten oder warmen Säuren nicht erfolgt, und ihre Präexistenz in der Wolle unwahrscheinlich ist. MÖHLAU hat auf die Darst. der Lanugins. ein Patent (DRP. 62 328) genommen, doch ist die Ausbeute eine so geringe, dafs derzeit eine technische Verwertbarkeit nicht möglich ist. Auch das Albumin und einige pflanzliche Eiweifsstoffe scheinen ein Lackbildungsvermögen zu besitzen. Darüber sind Unters. im Gange, deren Resultat der Vf. seinerzeit mitteilen wird. (Chem.-Ztg. **18**. 528—29. und 563—64. 11/4. und 18/4.) MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Entwickler für Eisenoxalatbilder.* Ferrioxalat und Kaliumferrioxalat werden auf Papier durch das Licht zu Ferrosalzen reduziert. Während aber die Ferrioxalatbilder durch salzsaures p-Amidophenol entwickelt werden, indem nur auf den nicht belichteten Stellen sich eine lilafarbene Tinte bildet, werden die Kaliumferrioxalatbilder an den belichteten Stellen durch salzsaures p-Amidophenol viel kräftiger gefärbt, als die unbelichteten. Die entwickelten Ferrioxalatbilder sind

weit intensiver, als die Kaliumferrioxalatbilder. Kaliumferricitratbilder werden durch Ferrocyankalium nur an den belichteten Stellen intensiv blau gefärbt und bleiben an den unbelichteten vollkommen rein weifs (?), während Ferrioxalatpapier an den unbelichteten Stellen intensiv blau, an den belichteten schwach blaugrau gefärbt wird. Durch Kaliumdichromat wird Ferrioxalatpapier an den belichteten Stellen unter Bildung von chroms. Chromoxyd gefärbt, u. die nicht belichteten Stellen bleiben farblos; das Eisenchloridbild wird an den unbelichteten Stellen durch Dichromat schwarz, an den belichteten intensiv rot gefärbt. Unentwickelte Eisenoxalatbilder reduzieren, nachdem sie einige Tage im Dunkeln gelegen haben, Silbernitrat nicht mehr, wahrscheinlich, weil sich das an den belichteten Stellen entstandene Ferrosalz wieder zu einer Ferriverb. oxydiert hat. (Phot. Arch. **35**. 113—15. 16/4.) BODLÄNDER.

R. Eduard Liesegang, *Entwickler für Bromsilbergelatine.* Trockenplatten lassen sich entwickeln durch Mischungen aus Ferrosulfat und o-Amidophenol, aus Ferrosulfat und Natriumcarbonat, aus aromatischen Entwicklern und Natriumcarbonat, sowie aus Ferrosulfat und Natriumsulfit. Nicht entwickelt werden Trockenplatten durch die Sulfoderivate des Dihydroxylamins und des Hydroxylamins, durch phenylhydrazinsulfosaures Kali oder durch Stannosalze. Wenn man Bromsilberplatten durch Behandeln mit zwei getrennten Lagg. entwickelt, hat man nicht nur den Vorteil, dafs der Entwickler haltbarer wird, sondern auch den, dafs man unl. Substanzen als Entwickler benutzen kann. Bringt man z. B. ein Bromsilberbild zuerst in Natriumcarbonat und dann in Ferrosulfat, so bildet sich auf der Platte Ferrocarbonat, das kräftiger entwickelt als Kaliumferrooxalat. Ein in der Schicht entstandener Nd. kann durch Behandluug mit Säuren entfernt werden. (Phot. Arch. **35**. 115—17. 16/4.) BODLÄNDER.

Patente.

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung eines blauen wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffes.* Der Farbstoff des Patents Nr. 73 092 wird auch erhalten, wenn man 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure mit 1 Mol. Methyldiphenylaminsulfosäure bei Abwesenheit von Formaldehyd der gemeinsamen Oxydation unterwirft, woraus sich ergiebt, dafs analog der Bildung von Methylviolett auch in diesem Verf. eine Methylgruppe im stande ist, den zur Bildung des Farbstoffmoleküls nötigen Methankohlenstoff zu liefern. (Patentbl. **15**. 158. DRP. 73 178. 15/7. 92.)

C. F. Rasmussen, Kopenhagen, *Wetterfeste und säurebeständige Anstrichfarbe.* Es soll eine Farbe hergestellt werden, welche sich auf feuchten Mauern verwenden läfst, auf Metallen fest haftet und nicht abblättert und Holz gegen Feuchtigkeit und Fäulnis schützt. Eine zweckmäfsige Zusammensetzung der Anstrichfarbe als Grundfarbe für Eisen, Holz oder feuchte Wände besteht aus ca. 50 Tln. dickem Terpentin, 5 Tln. venetianischem Terpentin, 5 Tln. Ölsäure und entweder 30 Tln. Benzin oder 50 Teilen Terpentinöl, zu welcher Mischung bis zur passenden Konsistenz Kieselguhr, Kaolin oder analoge Stoffe und eventuell Magnesia zugesetzt wird. Für Deckfarbe ist das Mischungsverhältnis der festen Stoffe Kieselguhr, Kaolin, Magnesia, Kreide, Zinkweifs und Farbe je nach der beabsichtigten Anwendung der Farbe veränderlich; es kann auch einer oder mehrere der angegebenen Stoffe fortgelassen werden. (Patentbl. **15**. 64. DRP. 72 586. 21/12. 92.)

J. C. Müller, Braunschweig, *Darstellung einer nicht nachklebenden Anstrichmasse.* Die Anstrichmasse wird hergestellt aus gutem Firnis, Schwefeläther, flüssigem Siccativ, Terpentinöl und trockener Farbe in folgender Weise: Firnis und Siccativ werden zunächst dadurch gereinigt, dafs man dieselben in gut verschliefsbaren Gefäfsen 24 Stdn. lang mit etwa $^1/_{10}$ ihres Volums Schwefeläther in Berührung läfst. Durch den Zu-

satz von A. werden aus den Ölen die klebrigen Substanzen gefällt, so daſs man für den weiteren Gebrauch die darüber stehende Fl. vom Nd. abgieſsen kann. Benutzt man Terpentinöl oder gekochtes Leinöl als Siccativ, so ist es zweckmäſsig, diese Operation in der Weise vorzunehmen, daſs man die klebrigen Substanzen mittels Äthers abscheidet, die Fl. durch Abgieſsen von dem Nd. trennt und den Ä. aus derselben vor dem Kochen verdunsten läſst. Die Mengenverhältnisse der verwendeten Substanzen sind folgende: Gleiche Teile Firnis und flüssiges Siccativ, mit je einem Zehntel des Volums an Schwefeläther behandelt, liefern gereinigte Substanzen, denen man ungefähr ein Drittel ihres Gesamtvolums an Terpentin hinzufügt; das Ganze wird mit geeigneten Mengen trockener Farben gemischt. Die so bereitete Farbe trocknet in etwa 6 Stunden und klebt nicht nach. (Patenbl. **15**. 106. DRP. 72 706. 16/5. 93.)

A. Schroeder, Berlin, *Darstellung feuer- und wasserbeständiger Anstrichfarben.* Die bei der Lsg. von Caseïn in Wasserglas entstehende Masse verdickt sich bald u. wird, mit Farben gemischt und als Anstrich verwendet, brüchig, eignet sich daher nicht zu Anstrichfarben, welche gegen Witterungseinflüsse und Temperaturschwankungen unempfindlich sein sollen. Wenn man aber Caseïn in Wasserglas in der Wärme und event. unter Druck löst, so geht beim Stehenlassen der Mischung eine Trennung in zwei Schichten vor sich. Die von der oberen, sich schnell verdickenden Schicht abgetrennte untere wässerige Schicht dient als Grundmasse für haltbare Anstrichfarben. Das Herstellungsverfahren ist folgendes: Zu 1 kg Wasserglas wird $^1/_4$ kg Caseïn angesetzt, dann die Masse unter Druck erhitzt, eventuell in einem geschlossenen Gefäſs und nach längerem Erwärmen erkalten gelassen. Es bildet sich etwa $^1/_4$ der Masse zu einer teigartigen oberen Schicht aus, während am Boden flüssiges Wasserglas zurückbleibt. Dieses flüssige Wasserglas wird abgefüllt u. dann zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit mit 20 g kohlensaurer Magnesia und 10 g Borax versetzt, worauf man noch etwa 15 g Zinkoxyd und genügend kohlensauren Kalk und Erdfarben als Deckfarbe zufügt. Zu dieser Masse können noch 30 g Natriumpyrophosphat zugesetzt werden. Die Anstrichmasse wird beim Gebrauch in geeigneter Weise verdünnt. (Patentbl. **15**. 107. DRP. 72 801. 29/1. 92.)

R. Henriques, Berlin, *Darstellung von Kautschuksurrogaten aus trocknenden Ölen und Chlorschwefel.* Das Verf. unterscheidet sich von der bekannten Behandlung von trocknenden Ölen, wie Lein-, Rüb-, Mohn-, Hanf- u. Cottonöl, mit Chlorschwefel dadurch, daſs man die Öle vor dieser Behandlung oxydiert, um schwefel- und chlorarme nicht klebrige Kautschuksurrogate zu erzielen, welche gegenwärtig unter der Bezeichnung „Faktis“ in den Handel gelangen. Es sich nämlich gezeigt, daſs genannte Öle, wenn man sie vorher bei höherer Temperatur der Luft aussetzt, wobei sie bekanntlich Sauerstoff absorbieren, und die in ihnen enthaltenen Glyceride der Leinölsäurereihe in Glyceride von Oxyfettsäuren übergehen, sämtlich bereits mit 18% Chlorschwefel und weniger, je nach der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs, in sogenannte Faktis umgewandelt werden, ja beim Leinöl kann man mit 10% Chlorschwefel auskommen. Man erhält so Produkte, welche zu $4^1/_2$—$6^1/_2$% Schwefel und etwa gleich viel Chlor enthalten u. wie die sogenannten Faktis des Handels krümelige elastische Massen bilden, welche in allen Lösungsmitteln fast unl. sind, von alkoh. Alkalilaugen unter Elimination des Chlors zu schwefelhaltigen Fettsäuren von gleichem Schwefelgehalt verseift werden. Die gewonnenen schwefel- und chlorarmen Faktissorten liefern bei Zumischung zu Kautschuk Waren, welche stets weich u. geschmeidig bleiben, während Kautschukwaren, denen gewöhnliche Faktissorten von höherem Schwefel- und Chlorgehalt zugesetzt sind, im Laufe der Zeit brüchig und schlecht werden. (Patentbl. **15**. 181. DRP. 73 045. 17/2. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin.* Durch Verschmelzen von gleichen Teilen p-Amidodialkylanilin mit Resorcin bei 200—220° entsteht glatt Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin, ohne daſs die zweite Hydroxylgruppe des Resorcins in Reaktion tritt.

Das auf diese Weise dargestellte Dimethylderivat löst sich leicht in A. u. Bzl., ebenso in verd. Mineralsäuren und in Alkalien. Aus verd. A. erhält man Blättchen, die bei 99° schm. Das Prod. soll zur Herstellung von Farbstoffen dienen. (Patentbl. **15**. 338. DRP. 74 196. 4/10. 93.)

Schluſs der Redaktion: den 1. Mai 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 21. 23. Mai.

Apparate.

H. Schweitzer u. E. Lungwitz, *Eine neue Muffel zur Veraschung von Zucker.* An Stelle der kostspieligen und nicht gut ziehenden Platinmuffeln, die SCHEIBLER vorschlägt, empfehlen die Vff. die Platinthonmuffel, Fig. 98. Die aus französischem Thon gearbeitete Muffel ist am Boden offen (Fig. 98 *a*, *b*). Durch die Wände sind Löcher gebohrt (Fig. 99 *c*, *d*), in welchen Platindrähte, wie in Fig. 98 *e*, *f*, gezogen sind. Diese dienen als Träger des gebogenen Platinbleches (Fig. 98 *w x y z*), auf welches die den Zucker enthaltenden Schalen gesetzt werden. In die Mitte des

Fig. 98.

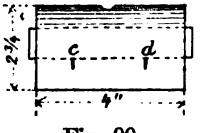


Fig. 99.

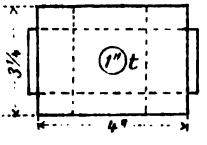


Fig. 100.

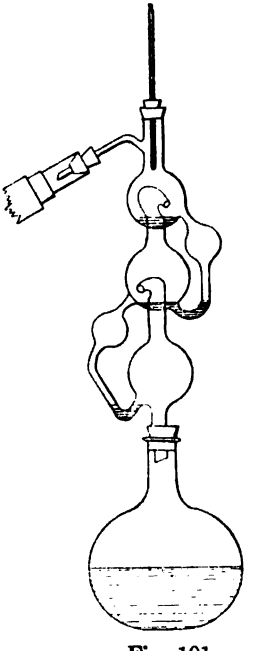


Fig. 101.

oberen Endes der Muffel ist eine runde Öffnung (Fig. 100 *t*) geschnitten. Die Muffel hat guten Zug und gestattet die Benutzung der größten Flammen und Veraschung in 25—30 Minuten, ohne daß die Asche schmilzt. Wenn das gebogene Blech *w x y z* aus russischem Eisenblech bereitet wird, dauert die Veraschung etwa 45 Minuten. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 151—52. März.) BODLÄNDER.

C. W. Volney, *Apparat zur fraktionierten Destillation.* Der in Fig. 101 gezeichnete Apparat hat dem Vf. bei der Fraktionierung von Paraffinen und Bzl. gute Dienste geleistet. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 160. März.) BODLÄNDER.

Heinrich Petrzilka, *Schutzkapseln für Platinschalen und Platintiegel.* Um Platinschalen und Platintiegel möglichst zu schonen, wird vorgeschlagen, d selben mit genau dem Boden anpassenden, Schutzkapseln zu versehen, welche d äufseren Boden, soweit die Flamme reicht, bedecken. (Z. angew. Ch. 1894. 255. 15 Darmstadt.) MEYER.

Charles S. S. Webster, *Ein automatischer Alarmapparat für Trockenschrä und Wasserbäder.* In einer vertikalen Hülse bewegt sich eine Nadel, die am unte Ende einen Kork trägt und, solange der Kork in W. steht, nach oben getrie wird. Wenn der Wasserspiegel durch Eindampfen zu tief sinkt, fällt die Nadel, u dabei wird ein Stromschlufs hervorgerufen, der eine Glocke in Bewegung setzt, da Gasstrom abstellt oder das Zuströmen von W. bewirkt. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 20 bis 206; London Section [5/3.*].) BODLÄNDER.

Alfred Schmidt, *Über eine zweckmäfsige Anordnung von Akkumulatoren für chemische Laboratorien.* Der Apparat stellt eine Modifikation der von ELBS (93. L. 410) angegebenen Anordnung dar. Ein Holzkasten enthält vier aus Pb-Gefäfsen be stehende Akkumulatoren von je 8 Amp.-St. Kapazität, die vollständig geschlossen u

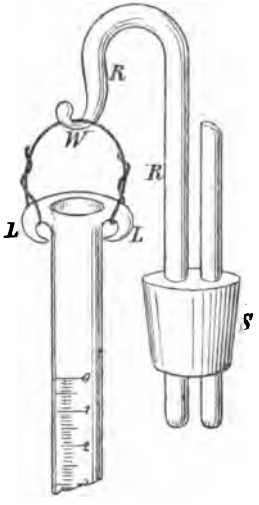


Fig. 102.

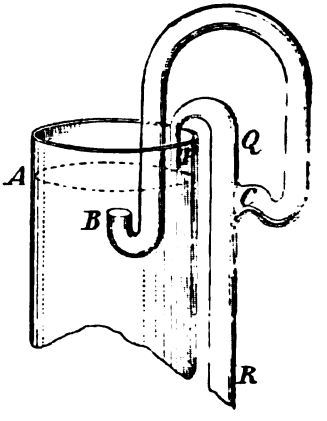


Fig. 103.

nur oben mit einer Öffnung zum Einfüllen der Säure versehen sind. Die positiven u. negativen Drähte jeder Zelle sind durch Drähte mit einem Schaltbrett verbunden, das auf der Vorderseite des Holzkastens angeschraubt ist. Die positiven Drähte führen zur oberen, die negativen zur unteren Hälfte des Schaltbrettes. Mittels der Stöpsel, die auf einer Querleiste des Kastens stecken, kann man nun entweder jede einzelnen Zelle Strom entnehmen oder die Elemente in verschiedener Weise so schalten, dafs Spannungen von 2—8 Volt zur Verfügung stehen. Die Bleizellen u. sonstigen Apparate werden von E. LEYBOLD's Nachf. in Cöln a. Rh. geliefert. (Chem.-Ztg. **18**. 468.) HEFELMANN.

Arnold Eiloart, *Kleine Laboratoriumsapparate.* 1. *Eine hängende Bürette.* Dieselbe kann mit einer Hand ein- u. ausgehängt werden. Auf beiden Seiten einer gewöhnlichen Bürette wird das Glas zu zwei Haken *L L* (Fig. 102) ausgezogen. An denselben ist ein Aluminiumdraht *W* angebracht, der bei *L L* weite Ösen hat. D

auf einem als Träger dienenden Glasstab R, der in einem Stopfen S sitzt, r seinerseits an einem Retortenhalter oder mittels Klemme an einem Gasrohr- befestigt ist.

Ein Heber, um einen konstanten Flüssigkeitsstand zu erhalten (Fig. 103). Der besteht aus einem gewöhnlichen konstanten Heber, der sich selbstthätig in stark saugenden Heber verwandelt. Steht das W. bei A, u. ist der Heber BC , so wird der Abfluſs des W. allein bestimmt durch den Druck der Wasser- wischen A u. C, weil durch PQ Luft eintritt. Steigt das W. bis P, so wird ıftzutritt abgeschlossen, R füllt sich mit W. u. übt entsprechend seiner Länge

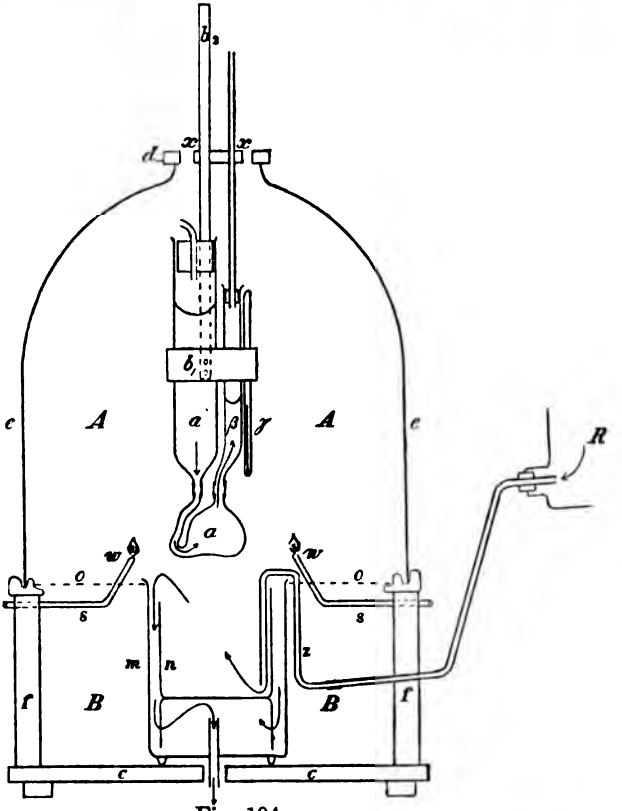


Fig. 104.

Saugwirkung aus. Wird der Wasserabfluſs stärker, als der Zufluſs, so sinkt der erstand unter P, R füllt sich mit Luft, u. nur der konstante Heber BC wirkt r. Hört der Wasserzufluſs auf, so bleibt BC gefüllt, so daſs BC wieder selbst- g wirkt, sobald wieder W. zufließt. (Z. anal. Chem. **33**. 205—8. New-York. n. Lab. d. Post Graduate Medical School.) HEFELMANN.

Zdislaw Zawałkiewicz, *Über eine pyknometrische Dichtebestimmungsmethode weichen Fette.* Die Methode bezweckt, die Dichte weicher Fette bei 15° absolut su zu bestimmen und wird mit Hilfe des Apparates Fig. 104 ausgeführt. Der parat steht auf der Holzplatte *cc* und zerfällt in den Heizraum AA u. den Kühl- n BB, welche durch das Drahtnetz *oo* getrennt werden. Die Glasglocke *ee* steht

auf den drei Füßen *ff* und trägt oben einen schweren durchlöcherten Holzstöpsel. Das Pyknometer *a* hat einen langen gekrümmten Füllungsarm und einen kurzen geraden Ergänzungsarm, welche mit dem Füllungsreservoir α und dem Ergänzungsreservoir β durch Gummischläuche verbunden werden. Das Ergänzungsreservoir ist mit einer aus der Glocke herausragenden Glasröhre verbunden. Beide Reservoire, sowie ein in 100° geteiltes Thermometer sitzen im Messingring *b*, welcher mit Hilfe des Leitstabes b_2 gehoben und gesenkt werden kann. Die Heizung geschieht durch die Flämmchen *ww*, zu denen das Gas durch *ss* von aufsen gelangt. Zu dem Kühlraum *mn* gelangt das W. von gewünschter Temperatur aus *R* durch *z* und fliefst in der Richtung der Pfeile wieder ab. — *Ausführung der Bestimmung.* Das 10—20 ccm haltende Pyknometer wird kalibriert, das Füllungsreservoir mit dem zu untersuchenden Fett gefüllt und das Pyknometer mit den Reservoiren verbunden. Die Flammen werden angezündet und die Einrichtung so weit in den Heizraum eingesenkt, dafs der Boden des Pyknometers in der Höhe der Flammen steht. Die Temperatur soll den F. der Fette nicht um 20° übersteigen. Das schmelzende Fett senkt sich in dem Pyknometer und steigt von da in das Ergänzungsreservoir. Ist das Niveau in beiden Reservoiren gleich, so beginnt man mit der Abkühlung durch sehr langsames Einsenken des Pyknometers in das strömende Kühlwasser von gewünschter Temperatur. Die Abkühlung ist nach $1^1/_2$—3 Stunden beendigt, und man erkennt die richtige Arbeit am Mangel aller Fettabhebungen von der Wand des Gefäfses. Die Flammen werden sodann gelöscht, die Einrichtung herausgehoben, die Kautschukschläuche abgeschnitten, das Pyknometer vorsichtig getrocknet und gewogen. — Mit diesem Apparat bestimmt Vf. D_{16}. für Lanolin von Liebreich 0,95178, für gelbe Vaseline von Hell & Co. 0,88273, für Schweinefett 0,94083 u. für Kuhbutter 0,93175. (Monatshefte f. Chemie **15**. 132—38. 31/3. [1/2.*] Lemberg. Pharmakognost. Univ.-Institut.)

Fromm.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Tammann, *Über die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Lösungen. (Mit 2 Textfiguren.)* Denkt man sich drei aufeinander senkrecht stehende Axen, auf denen Volum, Druck und Temperatur des Lösungsmittels, sowie die der Lagg. abgetragen werden, so erhält man eine Schar thermodynamischer Oberflächen des Lösungsmittels und seiner Lagg. Zum Nullpunkte der p-Axe nimmt Vf. den Druck einer Atmosphäre als den der t-Axe die Temperatur 0°. Die diesen Koordinaten entsprechenden Volume des Lösungsmittels u. seiner Lagg. verschiedener Konzentration werden als Einheit gesetzt. Die Schnitte senkrecht auf der Druckaxe, die Isobaren, geben die Abhängigkeit des Volums von der Temperatur bei konstantem Drucke, die Schnitte senkrecht auf der Temperaturaxe stellen die Isothermen oder die Beziehung zwischen Druck und Volum bei konstanter Temperatur dar, und schliefslich erhält man durch Schnitte senkrecht der Volumaxe die isometrischen Kurven oder die Beziehung von Temperatur und Druck bei konstantem Volum.

Um einen Einfluß in die Lage der thermodynamischen Oberflächen des Lösungsmittels zur Lage der Oberflächen der Lagg. zu erhalten, vergleicht Vf. die verschiedenen Schnitte der Oberflächen, nämlich die Isobaren und Isothermen des Lösungsmittels mit denen der Lsgg. Das Resultat dieses Vergleiches ist bemerkenswert einfach. Die thermodynamische Oberfläche der Lsg. fällt mit der des Lösungsmittels zusammen, wenn man als Ausgangspunkt der Druckzählung für die Oberfläche der Lsg. nicht den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern einen höheren Druck, ΔK, wählt. Würde man also an einer Lsg. eine Zugkraft gleich (ΔK—1) Atmosphären wirken lassen, so würde

sich das Volum der Lsg. bei Änderung von Druck und Temperatur so verhalten, wie das Lösungsmittel unter dem äufseren Druck einer Atmosphäre. Der Druck ΔK giebt an, um wieviel der Binnendruck der Lsg. gröfser ist, als der des Lösungsmittels. ΔK wächst anfangs proportional der Konzentration, erreicht ein Maximum u. nimmt schliefslich für den Fall, dafs beide Stoffe sich in allen Verhältnissen mischen, bis zum Werte Null ab.

Faßt man ΔK, ohne es weiter zu analysieren, als Unterschied zwischen den Binnendrucken der Lsg. und des Lösungsmittels auf, so hat man in ΔK eine nicht unwichtige Hilfsgröfse zu erblicken, die bei jeder Berechnung der Eigenschaften einer Lsg., sofern dieselben vom äufseren Drucke abhängen, mit in Rechnung geht. — Die Prüfung obiger Sätze führt Vf. an der Hand des von AMAGAT, MARIGNAC u. a. publizierten Zahlenmaterials aus. (Z. physik. Chem. **13**. 174—86. 20/2.) NERNST.

H. Jahn und **G. Möller**, *Über die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen.* Es wurden für eine Reihe reiner Substanzen u. Gemische die Dielektrizitätskonstanten nach der elektrometrischen Methode bestimmt, u. daraus die Molekularrefraktion für sehr lange Wellen berechnet (vgl. auch **92**. II. 817); gleichzeitig wurde letztere für die rote Wasserstofflinie ermittelt. Es ergab sich zunächst, dafs bisweilen isomere Chloride wohl für die erste Wasserstofflinie, nicht aber für unendlich lange Wellen gleiche Molekularrefraktion besitzen. Das Umgekehrte findet sich beim Vergleich der Chlor- und Bromverbb. desselben einwertigen Radikals. Für einzelne streng mit einander vergleichbare Rkk. wie die Ersetzung eines im Benzolring befindlichen Wasserstoffatoms im Benzol oder Toluol durch Chlor sind die Differenzen der Molekularrefraktionen für sehr lange Wellen gleich grofs. Allgemein ergiebt sich, dafs letztere von hervorragend konstitutivem Charakter sind.

Was die Gemische anlangt, so war für die Lsgg. der Alkohole in Xylol bei höheren Konzentrationen das beobachtete dielektrische Brechungsvermögen gröfser als das nach der einfachen Mischungsregel aus dem Verhalten der Komponenten im reinen Zustande berechnete; bei verd. Lsgg. wurde die Übereinstimmung besser. Für Lsgg. von Amylchlorid in Xylol zeigten sich Differenzen im ähnliche Sinne. (Z. physik. Chem. **13**. 385—97. 6/4. II. Chem. Lab. Berlin.) NERNST.

Sv. Arrhenius, *Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen.* Vf. berechnet die von LELLMANN u. SCHLIEMANN (**93**. I. 1059) angestellten spektrometrischen Versuche über das chemische Gleichgewicht in verd. Lsgg. vom Standpunkt der Dissociationstheorie und weist für diese, offenbar mehr orientierenden Versuche hinlängliche Übereinstimmung mit der Theorie nach. (Z. physik. Chem. **13**. 407—11. 6/4.) NERNST.

A. A. Noyes und **A. A. Clement**, *Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze.* Es wurde die Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats in verd. Lsgg. von anderen Kaliumsalzen bestimmt. Dabei ergab sich, dafs 1. die drei Kaliumhalogene die Löslichkeit des Tartrats gleich stark erniedrigen, 2. Kaliumnitrat und noch mehr Kaliumchlorat schwächer erniedrigen, 3. Kaliumacetat umgekehrt die Löslichkeit stark erhöht, und 4. Kaliumsulfat sehr schwach erniedrigt.

Hieraus zieht Vf. mit Benutzung der Löslichkeitstheorie der Salze folgende Schlüsse: 1. Die drei Kaliumhalogene sind gleich stark elektrolytisch dissociiert. — 2. Die Dissociation des Nitrates und noch mehr die des Chlorates ist geringer. — 3. Die auffällige Wirkung des Acetats erklärt sich einfach theoretisch dadurch, dafs die freien Wasserstoffionen des Tartrats mit den negativen Ionen der zugefügten Salze nicht dissocierte Essigsäure bilden, welch letztere bekanntlich eine sehr schwache Säure ist. Die hierdurch bewirkte Erhöhung der Löslichkeit übertrifft die Verminderung durch die hinzugefügten Kaliumionen. — 4. Schwefelsäure als mäfsig

dissociierte Säure erfährt eine ähnliche Wirkung, jedoch in geringerem Grade, wie die Essigsäure.

Zusatz von Salzsäure, sowie von Natriumsalzen erhöht die Löslichkeit des Kaliumtartrats in allen Fällen, was sich theoretisch einfach durch Bildung von nichtdissociiertem Salz (Weinsäure u. Kaliumchlorid bei Zusatz von HCl, saurem Natriumtartrat und Kaliumchlorid bei Zusatz von Chlornatrium etc.) erklärt. (Z. physik. Chem. **13**. 412—16. 6/4. Boston.) NERNST.

A. A. Noyes, *Die Wasserstoffionabspaltung bei dem sauren Kaliumtartrat.* Die Messung geschah durch Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit (**93**. I. 1059); es ergab sich das einigermafsen überraschende Resultat, dafs die untersuchte Lösung (= 0,0351 normal) aus 18% freier undissociierter Weinsäure und einer fast gleichen Menge des zweiwertigen Säureions und nur zur Hälfte aus dem einwertigen Säureion besteht, das sich durch primäre Dissociation des Salzes bildet. (Z. physik. Chem. **13**. 417—18. 6/4. Boston.) NERNST.

P. Th. Müller, *Die Multirotation der Zuckerarten.* Vf. geht von der Annahme aus, dafs es zwei Modifikationen des betreffenden Zuckers giebt; gleichgültig, welches ihre Natur sei, wenn nur beide Modifikationen ein bestimmtes Drehungsvermögen besitzen, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung eine bestimmte Formel für die Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit. Es mufs nämlich der Ausdruck:

$$C = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{x_0}{x}$$

eine Konstante sein, wenn t und x, bez. t_0 und x_0 je zwei zusammengehörige Werte der Zeit und der umgewandelten Menge des ersten Bestandteiles sind. Bezeichnen α u. α_0 die zu den Zeiten t u. t_0 abgelesenen Drehungswinkel, so wird obige Formel:

$$C = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_n}{\alpha - \alpha_n},$$

worin α_n den nach sehr langer Zeit gemessenen Drehungswinkel bedeutet.

Zur Prüfung obiger Formel benutzt Vf. eine Anzahl von TOLLENS (**90**. I. 1054) ausgeführter Messungen, die eine sehr befriedigende Konstanz des vorstehenden Ausdruckes ergeben. Man kann dies Resultat so aussprechen, dafs die sogenannte Multirotation der Zuckerarten auf eine chemische Reaktion erster Ordnung zurückzuführen ist. (Dies fand bereits R. HAMMERSCHMIDT **91**. I. 213. Der Ref.) (C. r. **118**. 425—28. [19/2.*].) NERNST.

M. Le Blanc, *Das Minimum der zur Elektrolyse nötigen elektromotorischen Kraft.* Gegenüber NOURISSON (S. 450) erinnert Vf. an seine älteren Arbeiten (**91**. II. 739; **93**. II. 1046), in denen er bereits die Existenz eines bestimmten Grenzwertes der elektromotorischen Kraft, der zur Erzielung einer sichtbaren Elektrolyse überschritten werden mufs, nachgewiesen hatte. (C. r. **118**. 411—12. [19/2.*].) NERNST.

Berthelot, *Bemerkung zur vorstehenden Notiz über die Grenzwerte der Elektrolyse.* Vf. weist darauf hin, dafs er bereits 1882 in den Annales de Chimie eine Arbeit über den Grenzwert der Elektrolyse veröffentlicht hat, in der die Existenz eines bestimmten Zersetzungspunktes nachgewiesen und für eine Reihe Elektrolyte experimentell bestimmt worden war. Ferner hat Vf. bereits damals eine Theorie der Erscheinung vom thermochemischen Standpunkte aus entwickelt, wonach die elektrische Arbeit gleich der Neutralisationswärme der in den betreffenden Elektrolyten enthaltenen Säure und Basis vermehrt um die Bildungswärme des Wassers ist, wenigstens in denjenigen Fällen, in denen an der Anode Sauerstoff u. an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ist dies nicht der Fall, und entwickelt sich z. B., wie bei der Elektrolyse des Chlornatriums, an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff,

so muſs die elektrische Arbeit entsprechend aus dem betreffenden elektrolytischen Prozeſs berechnet werden, der in diesem Falle aus der Zerlegung des Salzes in Basis und Säure und der Zerlegung der Salzsäure besteht.

Vf. betont, daſs seine Rechnungen unabhängig von jeder speziellen Hypothese über die Elektrolyse sind, und daſs es sich um eine erfahrungsgemäſs festgestellte Beziehung zwischen elektrochemischen und thermochemischen Daten handle. (C. r. **118**. 412—15. [19/2.*].) NERNST.

Le Blanc, *Das Minimum der zur Elektrolyse nötigen elektromotorischen Kraft.* Vf. bezweifelt die Richtigkeit der BERTHELOT'schen Berechnungsweise, weil die bei der Neutralisation entwickelte Wärme nicht elektromotorisch wirksam sei; dieselbe enthält aufserdem insofern eine Willkür, als der Zersetzungspunkt mit der Konzentration variiert, während die benutzten thermochemischen Daten von ihr unabhängig sind. Schliefslich hängt jener von der Natur der Elektroden ab, was bei den thermochemischen Daten ebenfalls nicht der Fall ist, wenn die Elektroden unangreifbar sind. Das von BERTHELOT aufgestellte Gesetz muſs daher unbedingt verworfen werden. (C. r. **118**. 702—7. [27/3.*].) NERNST.

Berthelot, *Bemerkung zur vorstehenden Notiz.* Vf. hält an der Übereinstimmung fest, die zwischen den von ihm zunächst u. später von LE BLANC wieder gefundenen Zahlen einerseits und den thermochemischen Daten andererseits besteht; gegen die Behauptung, daſs diese Übereinstimmung zufällig sein soll, legt Vf. entschieden Verwahrung ein. (C. r. **118**. 707—9. [27/3.*].) NERNST.

L. Bouveault, *Antwort an A. Combes.* Vf. verteidigt sich in sehr scharfer Weise gegen die ihm von COMBES (S. 809) gemachten Vorwürfe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 356—59. 20/4.) SACHSSE.

H. Lescoeur, *Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen.* Siebente Abhandlung. (Forts. von **93**. I. 455.) Es wurde die Dissociationsspannung mehrerer Chloride, Bromide und Jodide untersucht und dabei die Existenz der folgenden Hydrate teils aus der Dissociationsspannung, teils durch direkte Analyse festgestellt: $MgCl_2 + 6H_2O$, $MgCl_2 + 4H_2O$; $ZnCl_2 + 2H_2O$; $CdCl_2 + 4H_2O$, $CdCl_2 + H_2O$; $FeCl_2 + 6H_2O$, $FeCl_2 + 4H_2O$, $FeCl_2 + 2H_2O$, $FeCl_2 + H_2O$; $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, und ein rotes tafelförmiges Hydrat mit $8H_2O$ (?.) Das Hydrat mit 12 Mol. W. bietet das einzige bekannte Beispiel eines stark wasserhaltigen Salzes, das an der trockenen Luft nicht verwittert, sondern sich unter W.-Verlust verflüssigt; die Dampfspannung des festen Salzes ist also gröfser als die seiner gesättigten Lsg. Es wurde ferner die Existenz folgender Hydrate festgestellt: $CuCl_2 + 3H_2O$, $CuCl_2 + 2H_2O$, $CuCl_2 + H_2O$; (das Kupferchlorür ist wasserfrei und wird durch W. unter Bildung von Kupferoxydul ohne das Auftreten eines Oxychlorids als Zwischenprod. versetzt). $BaBr_2 + 2H_2O$, $BaBr_2 + H_2O$; $MgBr_2 + 6H_2O$, $MgBr_2 + H_2O$; $ZnBr_2 + H_2O$; $CdBr_2 + 4H_2O$; $MnBr_2 + 4H_2O$, $MnBr_2 + H_2O$; $FeBr_2 + 2H_2O$, $FeBr_2 + H_2O$; $Fe_2Br_6 + 6H_2O$, $Fe_2Br_6 + 3H_2O$; $NaJ + 4H_2O$, NaJ; $LiJ + 6H_2O$; $BaJ_2 + 6H_2O$; $MnJ_2 + 6H_2O$, $MnJ_2 + 4H_2O$, $MnJ_2 + 2H_2O$, $MnJ_2 + H_2O$; $FeJ_2 + 6H_2O$, $FeJ_2 + 2H_2O$, $FeJ_2 + H_2O$. — Die stark wasserhaltigen Salze sind durch ihre Dissociationsspannung nur schlecht charakterisiert, da diese allmählich in die Spannung anderer Hydrate und der gesättigten Lsg. übergeht. Es genügt also nicht immer die Kenntnis der Dissociationsspannung, um die Existenz eines Hydrats nachzuweisen. — Durch Sättigung der bei 20° gesättigten wss. Lsg. der Salze der Spalte A mit HCl-Gas werden die Salze der Spalte B gefällt:

A.	$BaCl_2.2H_2O$	KCl	NH_4Cl	$NaCl$	$CdCl_2.4H_2O$
B.	$BaCl_2.H_2O$	KCl	NH_4Cl	$NaCl$	$CdCl_2.H_2O$

A.	$SrCl_2.6H_2O$	$CuCl_2.3H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$	$NiCl_2.6H_2O$
B.	$SrCl_2.2H_2O$	$CuCl_2.2H_2O$	$CoCl_2.2H_2O$	$NiCl_2.2H_2O$

A.	$FeCl_2.6H_2O$	$MnCl_2.4H_2O$	$MgCl_2.8H_2O$	$MgCl_2.6H_2O$
B.	$FeCl_2.4H_2O$	$MnCl_2.2H_2O$	$MgCl_2.4H_2O$	Kein Nd.

$Fe_2Cl_6.12H_2O$ $CaCl_2.6H_2O$ $ZnCl_2.2H_2O$

Kein Niederschlag.

Es scheint, daſs nur die wss. Legg. mit einer gröſseren Dampfspannung als 8 mm bei 20° durch HCl-Gas gefällt werden. (Ann. Chim. Phys. [7.] **2**. 78 bis 117. Mai.) BODLÄNDER.

G. Carrara und **I. Zoppellari**, *Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen. Zersetzung des Sulfurylchlorids.* Um bei Unters. der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei nicht mischbaren Fll. Resultate zu erhalten, die von der Ansammlung von Reaktionsprodd. und Verunreinigungen an der Grenzstelle beider Fll. nicht beeinfluſst werden, wendet der Vf. den Apparat Fig. 105 an. Der Cylinder *H*

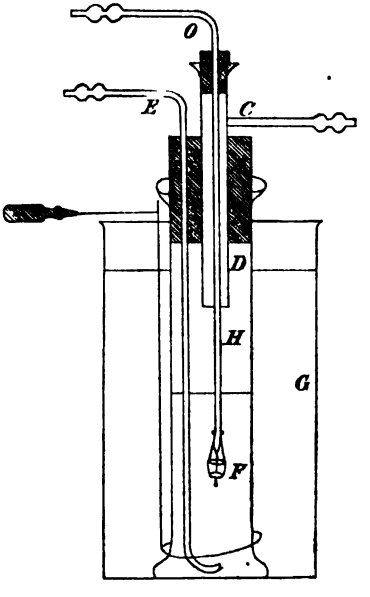


Fig. 105.

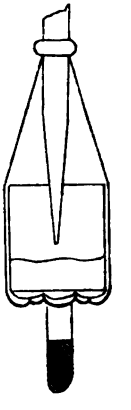


Fig. 106.

wird durch den doppelt durchbohrten Stopfen *A* verschlossen, der das T-Rohr *D* und das engere Rohr *E* trägt. Beim Ansaugen von Luft durch *C* tritt dieselbe mittels der Röhren *E* und *O* in den Cylinder. An das untere Ende von *O* ist, wie aus Fig. 106 ersichtlich ist, mittels Platinring und Drähten das Becherchen *F* befestigt, in welches das Sulfurylchlorid gegeben wird. Damit der Becher in senkrechter Stellung beharrt, ist unter demselben ein enger, mit Quecksilber gefüllter Cylinder befestigt, der durch sein Gewicht groſse Schwankungen des Bechers verhindert. Das Ende von *O* ist 5 mm von der Oberfläche des Sulfurylchlorids entfernt u. hat einen Durchmesser von 0,4 mm. Das Gefäſs *H* wurde, um die Temperatur konstant zu erhalten, in das gröſsere, mit W. gefüllte und mit einem Rührwerk versehene Gefäſs *D* eingetaucht. Auf 3—4 ccm Sulfurylchlorid wurden 250 ccm W. angewandt; eine

gröfsere Menge W. beeinflufst die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht weiter. Der Grad der Zers. wurde durch Titrierung der nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

entstandenen Säuren bestimmt. Es ergab sich, dafs der Wert:

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

bei konstanter Temperatur konstant blieb innerhalb Werten von 30—450 Minuten für t. Zu Beginn der Rk. ist die Umwandlungsgeschwindigkeit etwas gröfser, wie nach längerer Versuchsdauer. Erhöhung der Temperatur auf 30° bewirkte eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Erfolgte die Zers. des Sulfurylchlorids statt in Wasser in $^1/_{10}$-Normalkalilauge, so beeinflufste das die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Bei konstanter Begrenzungsfläche der beiden Fll. folgt also die Zers. des Sulfurylchlorids der für monomolekulare Rkk. in homogenen Systemen giltigen logarithmischen Regel. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **8**. 190—95.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

J. Thomsen, *Experimentelle Untersuchung zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffes u. Wasserstoffes.* Anstatt das gesuchte Verhältnis direkt aus einer quantitativen Analyse oder Synthese des Wassers abzuleiten, wählte Vf. einen indirekten Weg und bestimmte das Verhältnis der Molekulargewichte des Chlorwasserstoffes und des Ammoniaks. Aus diesem Verhältnisse folgt nämlich das Atomgewicht des Wasserstoffes als Funktion der Atomgewichte des Chlors und des Stickstoffes, folglich auch indirekt das Verhältnis zu demjenigen des Sauerstoffes. Wenn man das Verhältnis der Molekulargewichte des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffes, also:

$$\frac{NH_3}{HCl} = r$$

setzt, wird das Atomgewicht des Wasserstoffes:

$$H = \frac{rCl - N}{3 - r}.$$

Zur Bestimmung dieses Verhältnisses verfuhr Vf. folgendermafsen. In ein kleines Absorptionsgefäfs, welches mit reinem, destilliertem W. beschickt war, wurde reiner und trockener Chlorwasserstoff geleitet, und das Gewicht des absorbierten Chlorwasserstoffes bestimmt. Alsdann wurde reines und trockenes gasförmiges Ammoniak bis zur Sättigung der Chlorwasserstoffsäure hinzugeleitet und das Gewicht desselben bestimmt. Das Verhältnis dieser beiden Gewichte, nach vorhergehender nötiger Korrektion, ist dann der gesuchte Wert.

Das Absorptionsgefäfs war eine kleine dünnwandige Kochflasche, durch deren luftdicht schliefsenden Stöpsel zwei enge Glasröhren führten; die eine diente als Zuleitungsröhre für die Gase, war am unteren Ende stark verjüngt u. führte bis gegen den Boden des Gefäfses, die andere Röhre erweiterte sich in ein kurzes, zur Aufnahme von Chlorcalcium bestimmtes Rohr. Das benutzte destillierte W. wurde kurz vor Benutzung desselben stark ausgekocht, um die in demselben enthaltene Luft zu entfernen, alsdann abgekühlt und die Absorptionsgefäfse mit demselben beschickt. Das W. derselben wurde durch einige Tropfen reiner Lackmuslsg. schwach gefärbt.

Der für die Verss. nötige *Chlorwasserstoff* wurde durch Zers. von reinem Chlornatrium mit reiner konz. Schwefelsäure erhalten. Das *Ammoniak* wurde in der von

STAS beschriebenen Weise dargestellt; möglichst reines Ammoniumsulfat wurde mit drei Viertel seines Gewichtes mit reiner konz. Schwefelsäure übergossen und in einer grofsen Platinschale so lange und so stark erhitzt, dafs eine starke Verdampfung von Schwefelsäurehydrat stattfinden konnte, und dadurch die Zers. möglichenfalls anwesender organischer Körper. Nach dem Erkalten wurde das völlig farblose, marmorähnliche Produkt zerschlagen und eine konz. wss. Lsg. desselben gebildet. Die saure Ammoniumsulfatlsg. liefs Vf. alsdann tropfenweise in eine mit Zufluſs- u. Ableitungsrohr versehenen Kolben fliefsen, welcher eine hinreichende Menge festes Natronhydrat enthielt. Die Ammoniakentwicklung erfolgt dann ununterbrochen, ohne Anwendung äufserer Wärme, durch die Reaktionswärme des chemischen Prozesses; schliefslich kann ein kleiner Rest von Ammoniak durch äufsere Wärmezufuhr ausgetrieben werden. Das entwickelte Ammoniak wurde von einer abgewogenen Wassermenge absorbiert, so dafs eine konzentrierte Lsg. von Ammoniak in W. erhalten werden konnte.

Zur genauen Bestimmung des Neutralisationspunktes wurde eine Lsg. von reinem Chlorammonium in luftfreiem W. dargestellt, und zwar von etwa derselben Konzentration, wie sie aus den Verss. hervorgeht, und derselben einige Tropfen reiner Lackmuslsg. hinzugesetzt, so dafs sie ebensoviel Farbstoff enthielt wie jene. Eine solche Lsg. zeigt einen Farbenton, der genau an der Grenze zwischen Rot u. Violett liegt und sehr scharf bestimmt werden kann; denn ein Tropfen der genannten, für die Titrierung benutzten Chlorwasserstofflsg., vom Gewicht 0,04 g, bringt eine scharf erkennbare Änderung der Farbe in etwa 200 ccm Lösung hervor: d. h. 0,0007 g Chlorwasserstoff läfst sich in einer solchen Lsg., wie sie in den Absorptionsverss. entsteht, u. die 10—19 g Chlorwasserstoff als Chlorammonium enthält, scharf nachweisen; die Genauigkeit wird folglich 0,00007—0,00003 des Gewichtes des Chlorwasserstoffes.

Die vom Vf. erhaltenen Werte sind:

$$\frac{NH_3}{HCl} = 0{,}467433 \pm 0{,}0000019,$$

$$\frac{HCl}{NH_3} = 2{,}13934 \pm 0{,}00009.$$

Wegen der Ausdehnung der Lagg. bei der Absorption der Gase wurde auf den leeren Raum korrigiert (der unkorrigierte Wert betrug für $\frac{HCl}{NH_3} = 2{,}14087$). Je nach den Atomgewichten für Cl und N (O = 16 gesetzt) findet Vf.:

	STAS	OSTWALD	VAN DER PLAATS
Cl =	35,457	35,4529	35,4565
N =	14,044	14,0410	14,0519

für das Atomgewicht des Wasserstoffes:

H =	0,9989	0,99946	0,9959.

Vf. schliefst daraus, dafs das Verhältnis von O : H so genau 16 : 1 wird, als es die Ungenauigkeiten der benutzten Atomgewichte gestatten. (Z. physik. Chem. **13**. 398—406. 6/4. Kopenhagen.) NERNST.

C. Poulenc, *Untersuchungen über wasserfreie und krystallisierte Fluoride.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **2**. 5—78. — C. **92**. I. 146. 734; II. 205. 568; **93**. I. 201. 558. 720. 1062; II. 356; **94**. I. 315.) ARENDT.

G. v. Knorre, *Über neuere Kupferlegierungen* (Duranametall). 1. Duranametall wird eine von den Dürener Metallwerken (HUPERTZ u. HARKORT) gelieferte Kupferlegierung genannt, welche sich durch grofse Festigkeit, Schmiedbarkeit und geringes

spezifisches Gewicht (8,3) auszeichnet, und die namentlich von der deutschen Marine (insbesondere von der Torpedowerkstatt zu Friedrichsort) bei Teilen aus Bronze, welche hohe Festigkeit erfordern, verarbeitet wird. Die analysierte Probe (Guſs D. M. Nr. 267) besaſs bei 16° das spezifische Gewicht 8,077.

Mittlere Zusammensetzung:

Sn + Sb	Fe	Al	Cu	Zn
2,22	1,71	1,70	64,78	29,50.

2. Die Analysen einer Röhre aus bleihaltigem Messing, welches, offenbar infolge eines Zusatzes von Ferromangan beim Schmelzen, einen nicht unbeträchtlichen Fe- und Mn-Gehalt aufwies, ergaben im Mittel folgendes Resultat:

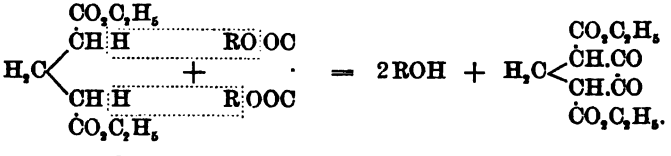
Cu	Pb	Fe	Mn	Zn
61,46	0,86	0,91	0,76	35,98.

(Z. angew. Ch. 1894. 238—39. 15/4. Charlottenburg.) MEYER.

Organische Chemie.

H. Fournier, *Sekundäre Allylalkohole.* Vf. hat kürzlich (S. 580) gezeigt, daſs Allylbromid und Zink bei Einw. auf Propylaldehyd einen sekundären A., Äthylallylcarbinol, geben. In der gleichen Art hat Vf. mehrere Homologen desselben A. dargestellt. *Isopropylallylcarbinol*, $(CH_3)_2.CH.CHOH.C_3H_5$, entsteht durch Einw. von Isobutylaldehyd auf Allylbromid und Zink. Derselbe bildet eine farblose Fl. von pfefferartigem Geruch, K. 139—141°, D_{15}. 0,846. Der Brechungsindex für den Strahl D. ist 1,435. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf diesen A. erhält man den Essigsäureäther, $C_9H_{16}O_2$, eine farblose Fl. von angenehmem Geruch, K. 160—162°, D_{15}. 0,891, Brechungsindex für D. 1,423. — *Isobutylallylcarbinol*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C_3H_5$, entsteht nach derselben allgemeinen Rk. bei Anwendung von Valeraldehyd u. bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, K. 162—164°, D_{15}. 0,845, Brechungsindex für D. 1,438. Der Essigsäureäther ist ebenfalls eine angenehm riechende Fl., K. 179—181°, D_{15}. 0,887, Brechungsindex für D. 1,426. — *Hexylallylcarbinol*, $C_6H_{13}.CHOH.C_3H_5$, aus Önanthol, Bromallyl und Zink erhalten, ist eine schwach klebrige Fl. von süſslichem, nicht unangenehmem Geruch, K. 210—212°, D_{15}. 0,848, Brechungsindex für D. 1,444. Der Essigsäureäther bildet eine farblose Fl., die bei 222—224° sd., D_{15}. 0,879, Brechungsindex für D. 1,432. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 359—62. 20/4.) SACHSSE.

W. Dieckmann, *Über ein ringförmiges Analogon des Ketipinsäureesters.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Natriumäthylat werden Glutarsäureester und Oxalester nach der folgenden Gleichung unter Ringbildung vereinigt.



Der so entstehende *(1,2-)Diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester*, F. 118°, ll. in Ä. und Chlf., ll. in warmem A., Bzl., CS_2, wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. bordeauxrot gefärbt und ist ein Analogon des Ketipinsäureesters aus Essigäther und Oxaläther. Der beim Glutarester allein ausbleibende Ringschluſs tritt demnach ein, wenn durch Oxalester die Gelegenheit zur Bildung eines Fünfringes gegeben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 965—66. 23/4. [9/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

Freundler, *Weinsäureäther*. In seiner letzten Mitteilung (S. 890) hat Vf. eine Anzahl Weinsäureäther vom Typus des Methyldiacetyltartrats beschrieben, in denen die substituierten Säure- oder Alkoholradikale normale waren. Vf. hat nunmehr einige andere untersucht mit sekundären Ketten, wie Isobutyl, Isobutyryl, Isovaleryl etc. *Isopropyldiacetyltartrat* krystallisiert in Prismen, die bei 33° schmelzen, $[\alpha]_D$ = +5,9° bei 20° in alkoh. Lsg. — *Isobutyldiacetyltartrat*, Fl., $D_{16,5}$. 1,096, K. 196—197° unter 12 mm Druck, $[\alpha]_D$ = +17,0° bei 18,5° für den flüssigen Äther, oder +11,8° für die Lsg. des Ä. in absolutem A. — *Isobutyldipropionyltartrat*, Fl., $D_{16,5}$. 1,073, K. 207—208° unter 15 mm. $[\alpha]_D$ = +11,4° bei 19° für den flüssigen Äther oder +10,2° für seine Lsg. in absolutem A. — *Isobutyldibutyryltartrat*, Fl., K. 221—223° unter 20 mm, D_{16}. 1,050, $[\alpha]_D$ = +8,5° bei 19° für den flüssigen Ä. oder +8,1° für die Lsg. in absolutem A. — *Isobutyldivaleryltartrat*, Fl., $D_{18,5}$. 1,032, beim Sieden sich wahrnehmbar zersetzend, $[\alpha]_D$ = +7,4° für den flüssigen Äther oder +7,7° für die alkoh. Lsg. — *Isobutyldicaproyltartrat*, Fl., D_{18}. 1,013, $[\alpha]_D$ = +6,0° für den flüssigen Äther oder +5,5° für die alkoh. Lsg.

Methyldiisobutyryltartrat krystallisiert aus der alkoh. Lsg. in schönen Prismen, die bei 45° schm. $[\alpha]_D$ = —13,4° bei 17° in alkoh. Lsg. — *Äthyldiisobutyryltartrat*, Fl., D_{17}. 1,095, $[\alpha]_D$ = —1,5° für den flüssigen Äther oder +1,4° für die alkoh. Lsg. — *Propyldiisobutyryltartrat*, Fl., D_{16}. 1,066, $[\alpha]_D$ = +2,2° bei 18° für den flüssigen Äther oder +4,7° für die alkoh. Lsg. — *Isobutyldiisobutyryltartrat*, Fl., $D_{16,5}$. 1,048, $[\alpha]_D$ = +8,4° für den flüssigen Äther oder +10,1° für die alkoh. Lsg.

Methyldiisovaleryltartrat, Fl., $D_{16,5}$. 1,107, $[\alpha]_D$ = —13,9° für den flüssigen Ä. bei 14,5° oder —9,4° in alkoh. Lösung. — *Äthyldiisovaleryltartrat*, Fl., $D_{17,5}$. 1,067, $[\alpha]_D$ = —1,4° für den flüssigen Äther oder +0,5° in alkoh. Lsg. — *Propyldiisovaleryltartrat*, Fl., $D_{18,5}$. 1,049, $[\alpha]_D$ = +0,7° für den flüssigen Äther bei 16° oder +1,7° in alkoh. Lsg. — *Isobutyldiisovaleryltartrat*, Fl., D_{18}. 1,028, $[\alpha]_D$ = +5,7° für den flüssigen Äther bei 16° oder +6,0° in alkoh. Lsg.

Das Rotationsvermögen dieser Verbb. ändert sich nahezu in derselben Weise, wie das der isomeren normalen Verbb. Wendet man A. als Lösungsmittel an, so wird die Drehung der ersten Glieder der Isobutylreihe merkbar erniedrigt, während im allgemeinen das Gegenteil eintritt. Über den Einfluſs, den die normalen und sekundären Radikale auf den Wert von $[\alpha]_D$ haben, liegen schon Beobachtungen von Frankland und Mac Gregor vor, welche die Glycerate und Diacetylglycerate von Propyl, Isopropyl, Butyl und Isobutyl untersucht haben. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daſs das Propyl stärker wirkt, als das Isopropyl, daſs dagegen aber das Butyl weniger stark als das Isobutyl wirkt. Vf. ist nun zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt, wie man aus der folgenden Tabelle sieht.

Propyldiacetyltartrat (alkoh. Lsg.) . . . $[\alpha]_D$ = +7,0°
Isopropyldiacetyltartrat (alkoh. Lsg.) . . $[\alpha]_D$ = +5,9°

$[\alpha]_D$ der flüssigen Äther:

	Isobutyl	Butyl		Diisobutyryl-tartrat	Dibutyryl-tartrat
Diacetyl . . .	+17,0°	+8,0°	Methyl . .	—	—15,1°
Dipropionyl . .	+11,4	+6,9	Äthyl . . .	—1,5°	— 0,8
Dibutyryl . . .	+ 8,5	+6,0	Propyl . .	+2,2	+ 5,2
Divaleryl . . .	+ 7,4	+4,8	Isobutyl . .	+8,4	+ 8,5
Dicaproyl . . .	+ 6,0	—			

Ebenso hat das Radikal Isobutyryl eine stärkere Wirkung, als das Butyryl, wie man aus der zweiten Hälfte der Tabelle ersieht. Die Wirkung zeigt sich in einer

stärkeren Linksdrehung oder geringeren Rechtsdrehung. Dieser Übereinstimmung zwischen den Resultaten von FRANKLAND und MAC GREGOR einerseits und denen des Vfs. andererseits muſs eine allgemeine Ursache zu Grunde liegen. Die einfache Formel des Asymmetrieproduktes kann aber keine Andeutung über die Natur dieser Ursache geben, weil darin nur die Massen der Gruppen vorkommen. Vf. hat sich nun bemüht, die Momente der Ketten Propyl und Isopropyl, Butyl und Isobutyl zu berechnen, ist aber zu keinem befriedigenden Resultate gelangt. Es geht daraus hervor, daſs man auch in den einfachsten Fällen noch anderen Faktoren, als nur den Massen Rechnung tragen muſs, und daſs die Hebelarme durch die Art der Gruppierung der Tetraeder beeinfluſst werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 366 bis 374. 20/4.) SACHSSE.

S. Gabriel und **Theodor Posner**, *Zur Kenntnis der fetten Amidoketone* (vergl. S. GABRIEL und G. PINKUS **93**. II. 798). Salzsaures Amidopropylmethylketon reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte. — Wird das Chlorhydrat mit NaOH übersättigt und mit Dampf destilliert, das Destillat mit HCl versetzt und in vacuo destilliert, so bleibt im Rückstand das Chlorhydrat des Amidoketons, und aus dem Destillat krystallisiert *Dimethylpyrazinhydrat*, K_{750}. 210—212° (TREADWELL giebt 215—217° an), welches man am vorteilhaftesten bereitet, indem man Isonitrosopropylmethylketon mit Zinnchlorür behandelt, die entstehende Fl. unter Kühlung mit NaOH übersättigt, $HgCl_2$ oder $CuSO_4$ hinzufügt und destilliert.

Mit Benzolsulfochlorid entsteht aus dem Chlorhydrat des Amidoketons Benzolsulfamidopropylmethylketon, F. 121°, mit Kaliumcyanat nicht der erwartete Harnstoff, sondern das um H_2O ärmere *Äthylmethylimidazolon*, I., F. 270°, mit Rhodankalium *α-β- oder β-α-Äthylmethylimidazolyl-μ-merkaptan*, II. u. III., welches durch Äthylnitrit zu *α-β-* oder *β-α-Äthylmethylimidazol (Äthylmethylglyoxalin)*, IV. u. V., dessen Pikrat bei 155—158°, dessen Goldsalz bei 167° schm., oxydiert wird.

I. $H_3C.C.NH > CO$ / $H_5C_2.C.NH$

II. $H_3C.C.N > CSH$ / $H_5C_2.C.NH$

III. $H_3C.C.NH > CSH$ / $H_5C_2.C.N$

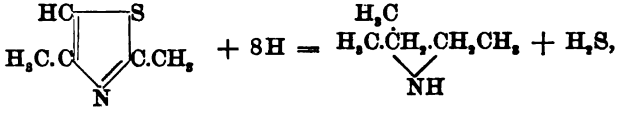
IV. $H_3C.C.NH > CH$ / $H_5C_2.C.N$

V. $H_3C.C.N > CH$. / $H_5C_2.C.NH$

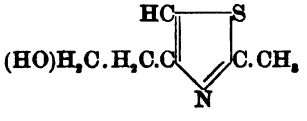
Das von CLAISEN und MANASSE (**89**. I. 464) aus Amylnitrit, HCl und Methylpropylketon dargestellte Isonitrosoketon ist wahrscheinlich identisch mit dem aus Äthylacetessigester erhältlichen. — Methylimidazolylmerkaptan aus Amidoaceton wird durch HCl bei 220° zerlegt, durch HNO_3 glatt entschwefelt und durch Bromwasser gespalten. Bei dieser Spaltung wird Harnstoff gebildet. Aus Amidoaceton u. Merkaptan gewinnen Vff. kein Merkaptol; Acetonylphtalimid in 90% Essigsäure vereinigt sich dagegen zu *Phtalimidoacetonäthylmerkaptol*, F. 71—72°, welches beim Kochen mit konz. HCl Phtalsäure und Merkaptan abspaltet. — Oxytrimethylendiphtalimid, F. 205°, wird durch Chromsäure in *Diphtalimidoaceton*, F. 264—268°, übergeführt, die letztere Verb. durch 10% KOH in die zugehörige Aminsäure, F. 105—107°, verwandelt. Die Aminsäure wird durch HCl in Phtalsäure u. wahrscheinlich *Diamidoaceton* gespalten. Das Diamidoaceton wird vorteilhaft durch Reduktion des Diisonitrosoacetons gewonnen. — Oxalsaures Diacetonamin wird mit KOH erwärmt; die ölig ausgeschiedene Base in Bzl. aufgenommen u. mit CS_2 versetzt, bildet *Diacetondithiocarbaminsäure*, F. 119—120°, welche durch Sublimat in *Diacetonsenföl*, $H_3C.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NCS$, übergeführt wird. Das Senföl bildet mit NH_3 TRAUBE's Anhydrodiacetonsulfocarbamid, mit Hydrazin *Diacetonthiosemicarbazid*, F. 148—151°, $C_8H_{11}O.NH.CS.N_2H_3$, welches mit H_2SO_4 in *Anhydrodiacetonthiosemicarbazid*, F.

211—214°, übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1037—45. 23/4. [12/4.] Berlin. I. Univ.-Laboratorium.) FROMM.

A. Schuftan, *Über Reduktions- und Kondensationsversuche bei Thiazolen.* Die Reduktion der Thiazole verläuft nicht in der von SCHATZMANN angegebenen Weise, wenn dieselbe durch Erwärmen von vorne herein unterstützt wird, sondern nach der Gleichung:



d. h. das Thiazol zerfällt dabei in H_2S und *Äthylpropylamin*, K. 76°, dessen Platindoppelsalz bei 180° schm. und dessen Nitrosamin, K_{11}. 70°, zeigt. Mit Phenylsenföl entsteht aus dem Amin *Äthylpropylthioharnstoff*, F. 132°. — *α-μ*-Dimethylthiazol



kondensiert sich mit Formaldehyd bei längerem Erhitzen auf 160° analog den in *α*-Stellung substituierten Pyridinen zu *Dimethylthiazolylalkin*, welches in Gestalt seiner Platindoppelverb., F. 169°, seines sehr hykroskopischen Chlorhydrats und seines Goldsalzes, F. 136°, gewonnen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1009—12. 23/4. [9/4.] Breslau. Chem. Univ.-Instit.) FROMM.

Em. Bourquelot, *Die Trehalose der Pilze.* In einer Arbeit über diesen Gegenstand hat WINTERSTEIN (S. 322) es unterlassen, die Arbeiten des Vfs. über diese Frage zu berücksichtigen. Vf. füllt diese Lücke aus, indem er einen historischen Überblick über seine Arbeiten und die Arbeiten anderer in dieser Richtung giebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 353—56. 20/4.) SACHSSE.

Heinrich Wolff, *Über Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.* (Erste Mitteilung.) Wie mit den Aldehyden reagiert das Amidoguanidin auch mit denjenigen Zuckerarten, die eine Aldehydgruppe enthalten. So entstehen aus Dextrose und Amidoguanidinsalzen die Salze des *Dextroseamidoguanidins* nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6.HCl = C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O.$$

Das Chlorid schm. bei 165°, ist ll. in W., l. in A., wl. in absol. A., fast unl. in Ä. und hat ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -8{,}94°$; das neutrale Sulfat bildet linksdrehende Täfelchen, das saure einen Sirup; das Acetat Nadeln; das Nitrat schm. bei 180°. Durch verd. Säuren oder Alkalien wird das Chlorid zerstört. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das Nitrat acetyliert zu einer Verb. $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$, welche unl. in Lg., ll. in A. und Essigsäure, l. in sd. Bzl. ist. Aufser den Zuckerhydroxylen ist auch der Guanidinkomplex unter Abspaltung von H_2O acetyliert worden:

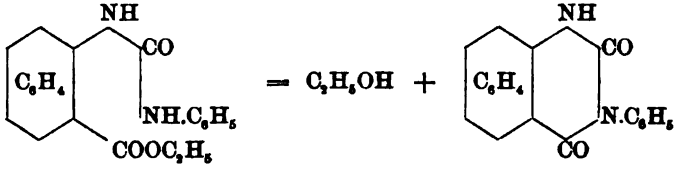
$$HN{:}C{<}^{NH.NR}_{NH_2} + (CH_3CO)_2O = HN{:}C{<}^{NH.N:R}_{NH.CO.CH_3} + H_3C.COOH =$$

$$\overset{HN.C.N.N:R}{\underset{N.C.CH_3}{|\quad\quad|}} + H_3C.COOH + H_2O.$$

Durch Säuren und Alkalien werden fünf Acetylgruppen wieder abgespalten, und es entsteht die Verb. $C_9H_{16}N_4O_5$, welche mit $2H_2O$ krystallisiert, sll. in sd. W., l. in A., fast unlösl. in absol. A. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 971—74. 23/4. [9/4.] Berlin. Lab. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie.) FROMM.

C. Paal, *Über die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren.* Mit den freien Aminosäuren reagiert Phenyl-i-cyanat nur ausnahmsweise normal, mit

den Kali- oder Natronsalzen dagegen stets leicht u. quantitativ. Im letzteren Falle entsteht die Lsg. eines Natronsalzes der gesuchten Ureïdosäure, welch' letztere durch verd. H_2SO_4 rein ausgefällt werden kann. Bei Anwendung von Glykokoll entsteht so *Phenylureïdoessigsäure*, $C_6H_5NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$, F. 195°, aus sd. W., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten, wl. in A. und Essigäther, fast unl. in Ä., Chlf., Bzl., deren Äthylester bei 114° schm. Bei Anwendung von Alanin bildet sich *α-Phenylureïdopropionsäure*, F. 168° (KÜHN giebt 170° an). Aus Anthranilsäure gewinnt man *o-Phenylureïdobenzoësäure*, F. 181°, aus verd. sd. A., aus m-Amidobenzoësäure *m-Phenylureïdobenzoësäure*, F. 264° (KÜHN giebt 270° an). — Bei einem Versuche, die o-Phenylureïdobenzoësäure zu esterifizieren, entstand das bereits auf verschiedenen Wegen gewonnene *3-(n-)Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, F. 272°, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die in den Mutterlaugen enthaltene ll. Verb., F. 144°, ist vielleicht der gesuchte Äthylester. Auch beim Eindampfen der ammoniakalischen Lsg. der Säure entsteht unter Abspaltung von W. und NH_3 das oben genannte Diketochinazolin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 974—79. 23/4. [9/4.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Pinner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther*. (II. Mitteilung.) Aus Benzimidoäther und Hydrazin entsteht:

$$C_6H_5.C\lessdot^{NH}_{OC_2H_5} + H_2N.NH_2 = C_6H_5.C\lessdot^{NH}_{NH.NH_2} + C_2H_6O,$$

Benzenylhydrazidin, dessen Pikrat dicke Prismen aus A. bildet, dessen Benzoylverb. unter Abspaltung von W. bei 188° schm., ein bei 197° schm. Golddoppelsalz liefert, durch Abspaltung von W. in Diphenyltriazol übergeht und von salpetriger Säure in Diphenylisazoxim verwandelt wird. Mit salpetriger Säure liefert das Benzenylhydrazidin selbst Phenyltetrazotsäure, $C_6H_5\lessdot^{NH.N}_{NH.\dot{N}}$, mit Glyoxal *Glyoxalendi-benzenylhydrazidin*, F. ca. 220°, $C_6H_5\lessdot^{NH}_{NH.N}:CH.CH:N.\overset{HN}{NH}\gtrdot C.C_6H_5$. — Mit einem zweiten Molekül Benzimidoäther reagiert das Benzenylhydrazidin unter Bildung von *Dibenzenylhydrazidin*, $C_6H_5.C\lessdot^{NH\ HN}_{NH.NH}\gtrdot C.C_6H_5$ oder $C_6H_5.C\lessdot^{NH_2\ HN}_{=N.N=}\gtrdot C.C_6H_5$, dessen Dichlorhydrat bei 270° noch nicht, dessen Nitrat bei 114°, dessen Pikrat bei ca. 220°, dessen Diacetylverb. bei 98° schm. Durch längeres Stehen in saurer Lsg. verliert das Dibenzylhydrazidin NH_3 u. geht in *Diphenyltriazol*, F. 188°, K. ca. 280°, $C_6H_5.C\lessdot^{=N-}_{NH.N}\gtrdot C.C_6H_5$, dessen Acetylverb. bei 105° schm., über. Die Rk. von salpetriger Säure auf Dibenzenylhydrazidin verläuft nach zwei verschiedenen Richtungen. Entweder wird das Dibenzenylhydrazidin in Benzenylhydrazidin und Benzonitril gespalten und ersteres in Phenyltetrazotsäure übergeführt, oder es wird die eine NH_2-Gruppe des tautomeren Dibenzenylhydrazidins in OH übergeführt, und es entsteht das salzsaure Salz des Benzoylhydrazidins, F. ca. 172°, $C_6H_5.C\lessdot^{NH_2\ HO}_{N\quad\quad N}\gtrdot C.C_6H_5.2HCl$, welches durch überschüssige salpetrige Säure in die Isonitrosoverbindung

$C_6H_5.C<\overset{NH.NO\ HO}{=N.N=}>C.C_6H_5$, die bei 110° verpufft, verwandelt wird. Die Isonitrosoverb. geht durch W. allmählich in:

$$C_6H_5.C<\overset{OH\ HO}{N\ .\ N}>C.C_6H_5, \text{ bezw. } C_6H_5.C<\overset{O}{N.N}>C.C_6H_5,$$

über. — Aus Benzenylhydrazin und Hydrazin entsteht *Diphenyldihydrotetrazin*, $C_6H_5.C<\overset{N—N}{NH.NH}>C.C_6H_5$, welches durch den Sauerstoff der Luft zu Diphenyltetrazin oxydiert wird, durch Zinkstaub und Eg. in Diphenyltriazol übergeführt wird, mit Jodmethyl ein Jodmethylat, F. 128°, bildet. Durch Säuren geht Diphenyldihydrotetrazin in *Isodiphenyldihydrotetrazin*, $C_6H_5.C<\overset{N.NH}{NH.N}>C.C_6H_5$, F. 258°, früher fälschlich als Benzenyliminonitril bezeichnet über. Das Golddoppelsalz der Isoverb. schm. bei 215°, die Diacetylverb. bei 215°, die Monoacetylverb. bei 267°, das Jodmethylat bei 150°. Durch salpetrige Säure wird die Isoverb. in Diphenyltriazol übergeführt. Neben der Isoverb. entsteht beim Behandeln des Diphenyldihydrotetrazins mit Säuren *Dibenzenylisaxoxim (Diphenyltriazoxol)*, $C_6H_5.C<\overset{O}{N.N}>C.C_6H_5$, welches mit H_2O krystallisiert, wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 140° schm. und über 360° ohne Zers. destilliert und mit Silbernitrat eine charakteristische Verb., F. 275°, liefert. — Das rote *Diphenyltetrazin*, $C_6H_5.C<\overset{N:N}{N\ .\ N}>C.C_6H_5$, wird durch alkoh. KOH in die farblose Verb. $C_6H_5.CH:N.N:C(OH).C_6H_5$, F. 106°, verwandelt. Die Bildungsweise des *Dibenzimidins*, dessen Triacetylverb. bei 194°, u. dessen Goldsalz bei 145° schm., aus dem Benzenylhydrazidin ist noch nicht sichergestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 984—1009. 23/4. [9/4.*].) FROMM.

C. J. van Lookeren-Campagne, *Indigountersuchungen*. Nach älteren Forschern war man der Ansicht, daſs der Indigo aus dem in der Pflanze enthaltenen Indigweiſs entstehe. SCHUNK zeigte jedoch, daſs Indigweiſs nur von alkal. Fll. gelöst werde, also in dem sauren Pflanzensafte nicht gelöst sein könne, u. stellte aus Isatis tinctoria das *Indican* dar, ein Glykosid, aus dem sich auch durch Einw. verd. Säuren Indigo gewinnen lieſs. Zu demselben Resultate ist auch Vf. bezüglich der Indigofera-Arten gelangt. Dieselben enthalten gleichfalls ein Glykosid, das in allen wesentlichen Eigenschaften dem Indican SCHUNK's ähnlich ist.

Der sogen. *Indigleim*, der bei Behandlung des Handelsindigos mit verd. Säure in Lsg. geht, hat nichts mit dem Pflanzenleim (Gliadin) zu thun, die Substanz ist offenbar entweder ein N-haltiges Zersetzungsprod. des Indicans oder eine unwirksam gewordene Modifikation des Fermentes, das die Spaltung des Indicans beim Fermentieren bewirkt. Dem mit Säure u. W. ausgewaschenen Indigo entzieht verd. Lauge das sogen. Indigbraun, dessen Bildung u. Zusammensetzung ebenfalls noch unaufgeklärt ist. Das Indigrot, das dem übrig bleibenden Indigo durch A. entzogen wird, ist für die Färberei nicht wertlos.

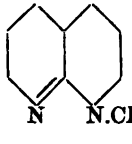
Bei dem sogen. Fermentieren der Indigoblätter wird nach dem Vf. das Indican in Indigweiſs und Zucker gespalten, und zwar durch ein ungeformtes Ferment, das im lebenden Protoplasma der Blattzellen vorkommt und auch in dem frisch ausgepreſsten Safte in geringer Menge vorhanden ist. Durch zu langes Fermentieren leidet die Qualität des Indigos, wohl weil sich Bakterienwirkung einmischt.

Das sogen. Schlagen ist ein Oxydationsprozeſs, wobei das gelöste Indigweiſs zu unl. Indigblau oxydiert wird. Die gröſsere oder geringere Intensität des Oxydationsprozesses hat keinen nennenswerten Einfluſs auf die Qualität des ausgeschiedenen Indigos. Bei einer Erhöhung der Alkalität durch Zusatz von Ammoniak, Kalkwasser, Natron oder Kalilauge findet die Ausscheidung des Indigblaus schneller statt.

Vf. fand bei einem $7^1/_2$-stündigen Fermentieren bei durchschnittlich 27,5° in Pflanzen verschiedener Herkunft 0,203, 0,214, 0,191 und 0,225% durchschnittlich 0,208% des Pflanzengewichtes mit HCl ausgewaschenen Indigo. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 401—26. 25/4.) SACHSSE.

G. Darier, *Über Dinitrochrysin.* Das Seite 428 beschriebene Dinitrochrysin ist wahrscheinlich identisch mit dem von PICCARD früher beschriebenen *Nitrochrysin*, welches Vf. früher irrtümlich für ein Mononitroderivat angesehen hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1045. 23/4. [27/3.].) FROMM.

Arnold Reissert, *Über Oktohydro-1,8-naphtyridin und β-(ω-Amidopropyl-) piperidon. Zweite Mitteilung* (vgl. **93**. II. 818). Stark entwässerte Di-(γ-amidopropyl)-essigsäure wird in einer geräumigen Retorte erhitzt. Nach dem Abdestillieren des gebildeten W. steigt das Thermometer rasch auf ca. 248° und bei dieser Temperatur geht ein teilweise erstarrendes Öl über. Der Retorteninhalt erstarrt darauf nach einiger Zeit zu einer unschmelzbaren M. Die letztere verdankt ihre Entstehung einem Gehalte der Diamidopropylessigsäure an CO_2 und besteht aus einem Carbonat, aus welchem NaOH, *β-(ω-Amidopropyl-)piperidon*, ein geruchloses, basisches Öl frei macht. Das Chlorhydrat des letzteren schm. bei 159,5°, die Platindoppelverb. bei 220°, das Pikrat bei 207°, die Monobenzoylverb. bei 151°; eine zweite Benzoylgruppe läfst sich nicht einführen. — Das zum Teil erstarrte Destillat besteht aus dem Amidopropylpiperidon und dem Oktohydronaphtyridin u. geht bei wiederholter Destillation bei 248° als reines *Oktohydronaphtyridin*, F. ca. 67° im geschlossenen Rohr, über. Das Pikrat des letzteren schm. bei 208—209°, das Carbonat entsteht durch Anziehung von CO_2 aus der Luft und schm. bei 156°, Acetyl- und Benzoylverbb. sind ölig. Durch Jodmethyl und Holzgeist wird das Oktohydronaphtyridin in ein Jodhydrat übergeführt, aus welchem Alkali *n-Methyloktohydro-1,8-naphtyridin*, ein basisches Öl abscheidet, dessen Pikrat bei 209° schm. Die Einführung nur einer Methylgruppe steht mit der l. c. gegebenen Konstitutionsformel des Oktohydronaphtyridins in vollem Einklang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 979—84. 23/4. [5/3.*] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.



J. J. Frederikse, *Fibrin u. Fibrinogen.* HAMMARSTEN hat unwiderleglich nachgewiesen, dafs aus Fibrinogen mittels Fibrinferment Fibrin gebildet werden könne, ohne jede Mithilfe von Paraglobulin. Dennoch hält ALEX. SCHMIDT noch immer seine Meinung eines genetischen Zusammenhanges von Fibrin und Paraglobulin fest und begründet dieselbe hauptsächlich damit, dafs aus einer gerinnungsfähigen Fl. desto mehr Fibrin ausgeschieden werde, je mehr sie Paraglobulin enthält. Diese Behauptung ist aber nur dann von entscheidendem Werte, wenn es sicher ist, dafs in SCHMIDT's Verss. das Gewicht des Faserstoffes fehlerfrei bestimmt wurde, was nach Ansicht des Vfs. nicht der Fall ist. Vf. hat daher durch neue Versuche die Frage zu beantworten gesucht, ob man mit SCHMIDT berechtigt ist, anzunehmen, dafs die Ausscheidung des Fibrins aus einer Gerinnungsflüssigkeit wächst infolge eines Zusatzes von Paraglobulin. Nur in zwei Verss. lieferte das paraglobulinhaltige Gemisch ein wirklich schwereres Gerinnsel, als das paraglobulinfreie. In diesen beiden Verss. war es nicht gelungen, den Faserstoff in einen festen Klumpen zu vereinigen, infolge dessen ein tüchtiges Auswaschen unmöglich war. In den anderen Verss., deren Ergebnissen mehr zu trauen war, wurde von einer vermehrten Fibrinausscheidung infolge des Paraglobulinzusatzes nichts gefunden. Vf. glaubt, daraus folgern zu können, dafs man kein Recht hat, dem Paraglobulin eine fördernde Wirkung auf die Gerinnung des Blutes zuzuschreiben. Wenn auch schon die Gerinnung von Hydroecle- und Pericardialflüssigkeit durch Paraglobulinzusatz gefördert werden kann, so hat man

doch dabei in erster Linie an die Verunreinigung des Paraglobulins mit Ferment zu denken. Auch andere Verunreinigungen, Kalksalze z. B., können Einfluſs haben. Solange aber ein Einfluſs des Paraglobulins, frei von jeder Beimengung, nicht nachgewiesen ist, und solchem Einfluſs wird von Vfs. Verss., bei denen möglichst reine Fibrinogen- und Fermentlsgg. gebraucht wurden, widersprochen, solange ist kein Grund für die Annahme, das Paraglobulin spiele eine Rolle bei der Gerinnung des Blutes, vorhanden.

Da Vf. durch seine Verss. in den Besitz relativ beträchtlicher Mengen reinen Fibrins gekommen war, so benutzte er diese Gelegenheit zur Bestimmung des Gehaltes des Faserstoffes an Kalk. Bisher hat man zu solchen Bestimmungen mit aus Blut bereitetem Fibrin gearbeitet. Es wäre möglich, daſs bei der Darstellung des Faserstoffes aus Blut die Entfernung der Kalksalze nicht gelang, so daſs diese als Verunreinigung aufgefaſst werden müſsten, umsomehr, als HAMMARSTEN in einem aus reinem Fibrinogen erhaltenen Fibrin auch den Kalk nicht sicher nachweisen konnte, obwohl dabei zu berücksichtigen ist, daſs die von HAMMARSTEN analysierte Fibrinmenge zu einer endgültigen Entscheidung der Frage zu gering war. Vf. fand bei seinen Verss., auf trockenes Fibrin bezogen, 0,064, 0,1003 und 0,073% CaO, woraus wenigstens das konstante Vorkommen des Kalkes erhellt, den man mit dem Eiweiſsstoff in chemischer Verb., ob als solcher oder als Ca-Phosphat bleibt dahingestellt, annehmen kann.

Nach neueren Angaben von LEON LILIENFELD soll die fibrinogene Substanz durch Behandlung mit künstlichem Magensafte gespalten werden und dabei ein Nucleïn liefern. Vf. hat sich von der Richtigkeit dieser Beobachtung nicht überzeugen können, dagegen hat derselbe die andere Beobachtung LILIENFELD's vollkommen bestätigt gefunden, daſs nämlich aus einer reinen Fibrinogenlsg. mittels Essigsäure eine Fällung erhalten werden kann, die, in wenig Alkali gelöst, von $CaCl_2$ allein ohne Mitwirkung von Nucleoalbumin zur Gerinnung gebracht werden kann. Es liegt auf der Hand, hierbei an die Entdeckung HAMMARSTENS zu denken, daſs das Fibrinogen bei der Gerinnung stets neben einem unl. auch ein l. Gerinnungsprod., das sogen. Fibringlobulin bildet. Vf. fand nun wiederholt, daſs die von der Essigsäurefällung abfiltrierte Fl. auſser Spuren von unverändertem Fibrinogen auch noch eine bei 65° gerinnende Eiweiſssubstanz in Lsg. enthält. Die Vermutung wird dadurch nahe gelegt, daſs das Fibrinogen bei der Behandlung mit verd. Essigsäure ebenso wie bei der Gerinnung durch Fermentwirkung oder durch Erhitzung auf 56° neben einem unl. auch einen l. bei 65° gerinnenden Eiweiſsstoff liefert.

Wie aber auch die Antwort auf die von HAMMARSTEN noch unentschieden gelassene Frage, ob das Fibringlobulin als ein Spaltungsprod. oder als eine Modifikation des Fibrinogens zu betrachten sei, lauten wird, jedenfalls scheint es dem Vf. unrichtig, die Bedeutung des Fibrinfermentes für die Gerinnung als untergeordnet zu bezeichnen. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 143—63. 14/4. Utrecht. Physiol. Lab.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Léon Guignard, *Die wirksamen Prinzipien der Papayaceen.* Bei manchen den Cruciferen botanisch nahestehenden Familien hat Vf. auch ähnliche Fermente und Glykoside, wie sie in den Cruciferen vorkommen, nachgewiesen (vgl. S. 173). Ähnliche Verhältnisse finden sich auch in den Papayaceen, obwohl diese mit den Cruciferen nicht verwandt sind. Unter den untersuchten Arten enthält namentlich Carica Papaya L. in der Wurzel ein l. myrosinartiges Ferment und ein dem K-Myronat ähnliches Glykosid. Durch Destillation einiger Gramme der Wurzel erhält man eine Fl., in der sich ein schwefel- und stickstoffhaltiges Öl befindet. Das Öl präexistiert

nicht in den Geweben, sondern wird erst durch das Ferment aus dem Glykosid erzeugt, wenn man das Gewebe zerreibt. Beide Substanzen finden sich auch in anderen Organen von Carica Papaya, der Stamm enthält aber viel weniger als die Wurzel, namentlich ist der Stamm arm an Glykosid. Das Blatt enthält auch soviel Glykosid, wie die Wurzel, ist aber viel reicher als diese an Ferment. Auch andere Arten derselben Familie enthalten dieselben Stoffe, nur, wie scheint, in nicht so reichlichen Mengen. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 412—14. 15/4.) SACHSSE.

H. Weiske, *Die Zusammensetzung der Skelette von Tieren gleicher Art und Rasse, sowie gleichen Alters, aber verschiedener Gröfse.* Um einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Zus. der Knochen zu liefern, schien es nicht ohne Interesse, Analysen der Skelette von Tieren auszuführen, die trotz ganz gleichen Alters u. gleicher Ernährungsweise sich in sehr verschiedener Weise körperlich entwickelt hatten. Als Untersuchungsobjekte wählte Vf. drei Kaninchen ein und desselben Wurfes, die am Tage der Tötung 107 Tage alt waren und auffallend hinter ihren Altersgenossen zurückgeblieben waren. Aus der Unters. geht hervor, dafs die Knochen bei kümmerlich entwickelten Tieren nicht nur in bezug auf Gröfse und Gewicht denen normal entwickelter Tiere gleicher Art und Rasse, sowie auch gleichen Alters beträchtlich nachstehen, sondern dafs sie sich auch in ihrer chemischen Zus. von normalen insofern unterscheiden, als sie etwas mineralstoffärmer sind. Auf die Zähne dagegen erstrecken sich diese Unterschiede viel weniger, und es unterscheiden sich dieselben besonders in ihrer chemischen Zus. nicht oder doch nur unwesentlich von denen normal entwickelter Tiere. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 475—80. Breslau. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

W. G. Ruppel, *Protagon.* Als Material diente frisches Ochsenhirn, das nach der Methode von GAMGEE und BLANKENHORN verarbeitet wurde. Vf. erhielt dabei Präparate, die alle von LIEBREICH und später von GAMGEE und BLANKENHORN angegebenen Eigenschaften besafsen. Das Protagon stellt ein weifses, lockeres Pulver dar, das, aus A. bei 45° umkrystallisiert, rosettenförmig angeordnete Nadeln bildet, die oft ein charakteristisches gekrümmtes Aussehen annehmen. Bei 150° fängt das Protagon an, sich leicht zu bräunen und schm. bei 200—203° zu einer dunkel gefärbten Fl. Die Analysen ergaben im Mittel die in der folgenden Tabelle unter dem Namen des Vfs. angeführten Werte, denen zum Vergleich die Analysenresultate anderer Forscher an die Seite gestellt sind.

	LIEBREICH	GAMGEE und BLANKENHORN	BAUMSTARK	KOSSEL	RUPPEL
C	66,74	66,39	66,48	66,25	66,29
H	11,74	10,69	11,12	11,13	10,75
N	2,80	2,39	2,35	3,25	2,32
P	1,23	1,068	1,02	0,97	1,13
S	—	—	—	0,51	0,096

Namentlich auffallend ist der abweichende Schwefelgehalt, den Vf. gegen KOSSEL gefunden hat. Vf. beabsichtigt, darauf zurückzukommen. Ein Protagon, aus menschlichem Gehirn dargestellt, ergab:

66,51% C 10,88% H 2,55% N 1,138% P,

wonach die Identität dieses Präparates mit dem aus der Gehirnsubstanz des Ochsen dargestellten Protagon erwiesen ist. (Z. Biolog. **31**. 86—106. 18/4.) SACHSSE.

Wilh. G. Ruppel, *Die Fette der Frauenmilch.* Die Fette der Frauenmilch stellen eine der Kuhbutter ähnliche, gelblich weifse, weiche Masse dar, D_{15}. 0,9660,

F. 34,0°, Erstarrungspunkt 20,2°. Im Augenblicke der Erstarrung stieg die Temperatur um mehrere Grade, eine Steigerung, die bei verschiedenen Versuchen nicht konstant ausfiel, sondern um 2—8° schwankte. Abgesehen von der Ameisensäure, deren Anwesenheit nur durch ihre reduzierende Wirkung festgestellt werden konnte, wurden aus dem Fette der Frauenmilch in Substanz dargestellt:

Buttersäure	Caprinsäure	Palmitinsäure	Ölsäure
Capronsäure	Myristinsäure	Stearinsäure	Glycerin.

Das Vorhandensein noch anderer höherer Glieder sowohl der flüchtigen, als auch der nicht flüchtigen Säuren ist zu vermuten. Die Fette der Frauenmilch sind verhältnismäfsig arm an flüchtigen Säuren. Die nicht flüchtigen Säuren bestehen beinahe zur Hälfte aus Ölsäure, während in den nicht flüchtigen festen Säuren Myristinsäure u. Palmitinsäure gegenüber der Stearinsäure vorherrschen. (Z. Biolog. **31**. 1—11. 18/4.)
SACHSSE.

A. Stift, *Über abnorme Zusammensetzung einer Frauenmilch.* Die Milch entstammte einer 28 Jahre alten, sehr kräftig entwickelten Amme. Die Laktationszeit, resp. die Entfernung von der Geburt war 9 Monate; die Ernährung eine ausgiebige. Das Kind verweigerte zeitweilig die Milchaufnahme, zeigte nach dem Genufs körperliches Unbehagen und verlor innerhalb 3 Wochen 300 g an Gewicht. Die Unters. der Milch ergab die besonders auffällige Thatsache, dafs dieselbe neutral reagierte, was bisher nur ganz vereinzelt beobachtet worden ist. Aufserdem zeigte sie den abnorm hohen Fettgehalt von 8,03%. Ob die Störung in der Entwicklung des Kindes in der Ernährung mit dieser Milch ihre Ursache hatte oder von einem überstandenen Influenzaanfall herrührte, läfst sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Eine spätere Analyse von Milch derselben Provenienz zeigte vollkommen normale Zus., war schwach alkalisch u. enthielt 4,81% Fett. (Forschungsber. über Lebensm. **1**. 5. 173—75. 30/3. Wien. Versuchsstat. d. Centralver. f. Rübenzuckerind.) MEYER.

E. Külz und **J. Vogel**, *Welche Zuckerarten entstehen bei dem durch tierische Fermente bewirkten Abbau der Stärke und des Glykogens?* (Vgl. die vorläufige Mitteilung S. 143.) Durch Einw. von Parotidenspeichel des Menschen auf Stärke erhielten Vff. einen Zucker, der sich nach Umwandlung in sein Osazon als Isomaltose erwies. Nach Einw. von gemischtem Speichel wurde ein Gemenge von Maltosazon und Isomaltosazon, deren Mengen sich etwa wie 2 : 1 verhielten, erhalten. Wenig Ferment und kurze Einwirkungsdauer scheint die Bildung der Isomaltose zu begünstigen, durch viel Ferment und lange Einw. entsteht neben gröfseren Mengen von Maltose auch Dextrose. Einw. von Bauchspeichel des Hundes auf Stärke ergab Isomaltosazon, ebenso von Rindspankreas auf Stärke.

Nach Einwirkung von Parotidenspeichel des Menschen auf Leberglykogen wurde Dextrosazon, Isomaltosazon und Maltosazon erhalten, ebenso bei Einwirkung geringer Mengen von Parotidenspeichel des Menschen auf Muskelglykogen, doch war hier die Menge des Maltosazons sehr gering. Gröfsere Mengen von Maltosazon neben Dextrosazon, aber ohne Isomaltosazon wurden bei Einw. gröfserer Mengen von Parotidenspeichel des Menschen auf Muskelglykogen erhalten. Die drei Osazone entstanden auch bei Einw. von Rindspankreas auf Leberglykogen und Muskelglykogen. Nach Einw. von Diastase auf Muskelglykogen liefsen sich Dextrosazon und Isomaltosazon nachweisen. (Z. Biolog. **31**. 108—24. 18/4.) SACHSSE.

Carl Adrian, *Der Einfluſs täglich einmaliger oder fraktionierter Nahrungsaufnahme auf den Stoffwechsel des Hundes.* In einer früheren Abhandlung (**93**. I. 793) hatte der Vf. namentlich hervorgehoben, dafs die Ausnutzung der Eiweifsstoffe im Organismus nur dann eine vollständige ist, wenn von dem eingeführten Eiweifs möglichst wenig in den Fäces zur Ausscheidung gelangt und möglichst wenig von

diesem Eiweifs durch Pankreaswirkung und Fäulnis der Spaltung unterliegt, also in Summa ein möglichst grofser Teil des in den Magen eingeführten Eiweifses, ohne Spaltung zu erfahren, als Eiweifs, Acidalbumin, Propepton, Pepton zur Resorption gelangt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich näher mit diesem Punkte, wobei Vf. zu dem Resultate gelangt, dafs die Körpergewichtszunahme unter dem Einflusse der fraktionierten Nahrungsaufnahme nicht auf besserer Resorption der Eiweifsstoffe schlechthin beruht, denn die Ausnutzung der Nahrung hinsichtlich dieser Stoffe ist die gleiche, wie bei einmaliger Darreichung. Sie beruht vielmehr darauf, dafs eine unter diesen Verhältnissen beschleunigte Resorption des Eiweifses als solchen stattfindet, welche die Entstehung und das Auftreten von solchen Spaltungs- u. Fäulnisprodukten im Darme hintenan hält, die nach ihrer Resorption für den tierischen Organismus nicht wieder regenerationsfähig, also minderwertig sind. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 123—36. 14/4. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

v. Norden und **K. Belgardt**, *Zur Pathologie des Kalkstoffwechsels.* Über die Beziehungen von Eiweifsablagerung, Eiweifsabgabe einerseits, Salzablagerung, Salzabgabe andererseits ist nur aufserordentlich wenig bekannt. Dieses Verhältnis ist aber wichtig, um zu erfahren, ob das resorbierte Eiweifs wirklich für den Gewebsaufbau benutzt worden ist. Vff. haben daher in erster Linie Unterss. angestellt, welche sich auf den Umsatz der knochenbildenden Bestandteile, besonders des Kalkes, bei Erkrankungen des Bewegungsapparates beziehen, da die Unterss., welche über den Harnkalk vorliegen, unsere Kenntnisse vom Kalkstoffwechsel wenig gefördert haben. Das Verhältnis zwischen Harnkalk und Kotkalk ist kein konstantes, es mufs der Kalkgehalt sowohl im Harn, als auch im Kot u. zugleich in der Nahrung ermittelt werden. Derartige Unterss. wurden bei einer an hochgradiger Arthritis deformans leidenden Patientin ausgeführt. Von der aus Milch, Weifsbrot u. Butter bestehenden Nahrung wurden täglich 1,28 g CaO, 0,06 g MgO und 1,13 g P_2O_5 zurückgehalten. Bei einer zweiten Patientin fand eine tägliche Retention von 0,75 g CaO, 0,034 g MgO u. 1,13 g P_2O_5 statt. Bei einer dritten Patientin mit Gelenkrheumatismus ergab die Bilanz in 7-tägiger Beobachtung für den Kalk eine Abgabe von 0,42 g, für MgO 0,14 g und für P_2O_5 eine Retention von 0,42 g. Wie sich diese Bestandteile am Aufbau unseres Organismus beteiligen, darüber stellen Vff. weitere Unterss. an. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 235—38. II. Med. Klin. Berlin.) PROSKAUER.

Kutusow, *Über den Wert der chemisch-analytischen Untersuchungen des Mageninhaltes.* Kennt man den Prozentgehalt der Totalchlormenge im Filtrate des unverdünnten (T) und des verdünnten Mageninhaltes (T^2), so ist der Rest x, welcher nach der Ausheberung im Magen geblieben war, in Kubikzentimetern $x = \frac{a T_2}{T - T_2}$, worin a die zum Ausspülen des Magens benutzte Menge W. bedeutet. Das gesamte Vol. (V) des Mageninhaltes ist zur Zeit der Ausheberung $= v + x$. Es werden dann die Prozente der freien, kombinierten und fixen HCl in Grammen des Cl oder HCl umgerechnet, wodurch man einen besseren Begriff von dem Gange der Magensaftabsonderung erhält. Durch direkte N-Bestimmungen, die an den Filtraten der Mageninhalte ausgeführt wurden, konnte festgestellt werden, dafs das Maximum der Umwandlung des Eiweifses in lösliche Produkte im gesunden menschlichen Magen zu der Zeit stattfindet, zu welcher noch keine freie Salzsäure durch die Phloroglucin-Vanillinreaktion nachweisbar ist. (Diss. Petersburg 1893; Berl. klin. Wchschr. **31**. 315.) PROSKAUER.

Johannes Frentzel, *Glykogenbildung im Tierkörper nach Fütterung mit Holzzucker.* Vf. hat seine Versuche an durch Strychninwirkung sicher glykogenfrei gemachten Tieren (Kaninchen) angestellt. Die Tiere wurden dauernd durch Schlafmittel in Ruhe und durch warme Decken in gleichmäfsiger Temperatur gehalten, um

den Einwand zu beseitigen, dafs sie durch Körperbewegung oder Abkühlung Glykogenverluste erlitten hätten. 11—12 Stunden nach Eingabe des Schlafmittels und Zuckers wurden die Tiere getötet, d. h. zu einer Zeit, wo einerseits die Glykogenbildung (nach Analogie der Rohr- und Traubenzuckerversuche bei Eingabe von ca. 10 g) annähernd hätte auf der Höhe stehen müssen, andererseits durch die Einw. des Schlafmittels nicht schon Glykogenansatz bewirkt sein konnte. Wenn nun Vf. bei dieser Versuchsanordnung bei Xylosefütterung nach der BRÜCKE-KÜLZ'schen Methode kein Glykogen nachweisen konnte, so glaubt er bewiesen zu haben, dafs die Xylose nicht im Stande ist, im Tierkörper (Kaninchen) das bekannte Glykogen oder ein, mit den für das bekannte Glykogen charakteristischen Reagentien nachweisbares, bisher unbekanntes Glykogen zu bilden.

Aufserdem glaubt Vf. aus diesen Verss. folgern zu dürfen, dafs Xylyse auch nicht den Glykogenansatz im Tierkörper auf indirektem Wege positiv beeinflussen kann, nämlich dadurch, dafs dieser Zucker durch seine Oxydation ersparend auf andere direkt glykogenbildende Stoffe, z. B. Eiweifs, wirkt, und auf diese Weise Glykogenansatz zu Wege bringt. Denn da schon nach wenigen Stunden weiteren Schlafes als 12 Stunden, durch die Einw. des Schlafmittels allein deutlich Glykogenansatz nachweisbar ist, hätte, wenn Xylose auch in diesem Sinne wirkte, bei Anwendung von Xylose kombiniert mit dem Schlafmittel, wohl schon nach 12 Stunden Glykogen gefunden werden müssen (vergl. die Arbeiten von CREMER **93**. II. 693 u. SALKOWSKI **93**. I. 746). (PFLÜGER's Arch. **56**. 273—88. 11/4. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Das diastatische Ferment der Leber.* Die Abhandlung richtet sich gegen eine Unterlassungssünde, die BIAL in seiner kürzlich (S. 85) veröffentlichten Arbeit insofern begangen hat, als er SALKOWSKI als Autoren des l. diastatischen Fermentes der Leber nicht hinreichend gewürdigt hat. (PFLÜGER's Arch. **56**. 351—54. 11/4. Berlin. Pathol. Inst.) SACHSSE.

J. Salvioli, *Über die physiologische Wirkung der löslichen Produkte einiger Bakterien und besonders der pyogenen Staphylokokken.* Die Kulturen des Staphylococcus pyogenes aureus wirken deshalb stark toxisch auf Hunde, weil sich in ihnen zur Kategorie der Fermente gehörende Substanzen befinden; die dabei zu Tage tretenden Wirkungen, die hauptsächlich in einer erheblichen Verminderung des Blutdruckes und im gänzlichen Aufhören der Blutgerinnbarkeit bestehen, sind keine spezifischen, sondern kommen auch anderen Mikroorganismen zu. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 307—9. Turin.) PROSKAUER.

N. Savelieff, *Über den Einfluſs des Eiweifszerfalles auf die Ausscheidung des neutralen Schwefels.* Vf. bestimmt den Gesamtschwefel, neutralen Schwefel u. Stickstoff im Harn einer mit Chloroformwasser behandelten Hündin und findet, dafs durch das Chloroformwasser eine aufserordentliche Steigerung des Eiweifszerfalles hervorgerufen wird, dafs hierbei relativ mehr Schwefel als Stickstoff ausgeschieden wird, und dafs endlich bei gesteigertem Eiweifszerfall die Ausscheidung des *neutralen Schwefels* eine erheblich gröfsere Steigerung erfahren hat als die des Gesamtschwefels. (VIRCHOW's Arch. **136**. 195—202. Berlin. Chem. Lab. Pathol. Instit.) FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Janke, *Beiträge zur Hydrographie des Bremischen Staatsgebietes.* 1. *Die öffentlichen Pumpbrunnen der Stadt Bremen vom chemischen und bakteriologischen Standpunkte im Jahre 1893.* (Fortsetzung.) Vf. bespricht die im Bremischen Staats-

laboratorium angewendeten Methoden der Trinkwasseranalyse mit kritischer Beleuchtung der für die Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, des Trockenrückstandes, der organischen Substanzen, der Härte in Frage kommenden Verfahren. Hieran schliefst sich die mikroskopische u. bakteriologische Unters. des W., welch' letztere Vf. trotz der absprechenden Urteile GRUBER's über die bakteriologische Brunnenuntersuchung nicht entbehren möchte, zumal wenn es sich um nachweislich verdächtige Brunnen handelt. Zum Schlufs wird eine Beschreibung der Pumpbrunnen der Stadt Bremen gegeben, sowie eine statistische Darstellung der Verhältnisse von 84 Bremer Schachtbrunnen. (Fortsetzung folgt.) (Forschungsberichte über Lebensm. **1**. 5. 150—61. 30/3. Bremen. Chem. Staats-Lab.) MEYER.

Duclaux, *Über die Selbstreinigung der Flüsse. Kritische Revue* (vgl. S. 783). Durch eine von P. FRANKLAND u. MARSHALL WARD veröffentlichte Arbeit: „Über die Lebensfähigkeit und Virulenz des Milzbrandbacillus u. seiner Sporen im Trinkwasser" (Proc. Royal Soc. **33**.), veranlafst, spricht sich Vf. über die Wirkung der Belichtung durch die direkten Sonnenstrahlen aus. Diese, sowie namentlich die Ggw. von verflüssigenden Bakterien bewirken eine Abnahme selbst der Sporen des Milzbrandbacillus, welche letztere sich in sterilisiertem Flufsw. sonst monatelang u. noch länger ungeschwächt zu erhalten vermögen. Man dürfe auch nicht von dem Verhalten der Bakterien in dem einen W. auf ein gleiches in einem anderen W. schliefsen, wie dies FRANKLAND und WARD für die Themse, welche London mit Trinkwasser versorgt, und für den Katrinsee, welcher für Glasgow das W. hergiebt, thun. Es kommt sehr viel auf die biologischen, physikalischen und chemischen Verhältnisse an, welche sich in dem betreffenden Wasser abspielen, und hierbei ist wiederum die Wirkung, welche das Sonnenlicht auf die Wässer auszuüben vermag, von ganz besonderer Bedeutung. Alle bisherigen Unterss. kommen zu dem gemeinschaftlichen Schlusse, dafs die direkten Sonnenstrahlen die Sporen sehr schnell zum Verschwinden bringen, und zwar schneller in nicht sterilisiertem Wasser, als in einem anderen. Von gröfserer Wichtigkeit, als die Milzbrandsporen, sind für uns aber die Typhus- und Cholerakeime hinsichtlich ihres Verhaltens zum direkten Sonnenlichte. Dieses ist von BUCHNER (**92**. II. 224. 619) bereits eingehend studiert worden, u. Vf. führt diese Unterss. ausführlich an. Wie RICHARDSON (**93**. II. 61. 690) gezeigt hat, ist die desinfizierende Wirkung der Sonnenbelichtung auf die Bildung von H_2O_2 und damit in Beziehung stehende Oxydationsvorgänge zurückzuführen. Die „Überoxydation des Wassers" ist aber keine allgemeine Erscheinung, sie hängt vielmehr von der Konstitution der Fl., der Qualität der org. Materie u. a. m. ab; der ganze Vorgang ist noch sehr dunkel; es ist aber Zeit, dafs die Wissenschaft sich an die Ausbeutung der desinfektorischen Kraft der Sonnenstrahlen macht. (Ann. Inst. Pasteur **8**. 178 bis 186. 25/3.) PROSKAUER.

H. Schreib, *Abwässerreinigung*. Die mitgeteilten Verss., welche sich auf die Reinigung von Stärkefabrik-, Pappenfabrik-, städtischem und durch Vermischen von Küchen- und Spülwasser, Fabrikwasser und Abortsjauche künstlich hergestelltem Abwasser beziehen, sprechen wiederum gegen die schon früher vom Vf. bestrittene vielfach verbreitete Ansicht, dafs der Kalk durch seine Einwirkung die schwebenden organischen Stoffe im Abwasser in solchem Grade löslich mache, dafs dadurch die gelösten organischen Stoffe im gereinigten Abwasser vermehrt werden. Die Analysen, auf welche sich diese Ansicht stützt, können als beweisend nicht angesehen werden. Abgesehen von der häufig verkehrt ausgeführten Probenahme, darf nicht unterlassen werden, den Glührückstand nach dem Einäschern mit Ammoniumcarbonat zu behandeln, namentlich, wenn viel Kalk im gereinigten Abwasser vorhanden ist. Man erhält sonst in diesem einen relativ viel höheren Gehalt an organischen Stoffen, als

im ungereinigten Abwasser, da die beim Glühen entweichende Kohlensäure als organ. Substanz in Rechnung gezogen wird. Nach der anderen Seite entsteht ein Fehler zu Gunsten der Reinigung, wenn das gereinigte, stark ätzkalkhaltige Abwasser direkt eingedampft wird. Der Trockenrückstand enthält dann Ätzkalk, der nachher durch die Behandlung mit Ammoniumcarbonat in Calciumcarbonat verwandelt wird. Es ist also nötig, wie KÖNIG vorgeschlagen hat, das gereinigte, freien Kalk enthaltende Abwasser vor dem Eindampfen mit Kohlensäure zu behandeln. Sehr wichtig ist es auch, die Bestimmungen rasch vorzunehmen, damit nicht durch Zers. der organ. Substanz Fehler entstehen. Daſs der Kalk organische unl. Stoffe löslich machen kann, ist richtig, der Gesamteffekt der Reinigung besteht aber stets in einer Verminderung der organischen Substanz. Der Reinigung mit Kalk eine Filtration vorangehen zu lassen, ist nicht empfehlenswert, da die erzielte höhere Wirkung viel zu gering ist, um die damit verbundenen Kosten zu rechtfertigen. (Z. angew. Ch. 1894. 233—36. 15/4.) MEYER.

P. Cazeneuve, *Über die Anwesenheit nitroser Dämpfe in den Verbrennungsprodukten der Briquettes für die Heizung öffentlicher Fuhrwerke.* Bei der Beheizung öffentlicher Fuhrwerke hat man Intoxikationen durch CO beobachtet. Vf. glaubt, da zugleich mit diesem CO_2 und salpetrige Säure aus dem Brennmaterial entwickelt werden, diese mit zu den erwähnten Unglücksfällen beigetragen haben. Die in Lyon hergestellten Briquettes bestehen aus Holzkohlenpulver, das mittels Dextrin zusammengehalten wird, und enthalten aufserdem zur Begünstigung der Verbrennung 2% Natriumnitrat. Bei ihrer Verbrennung kann je nach den dabei obwaltenden Bedingungen CO_2 u. CO oft im Verhältnis von 10:1 entstehen. Wie Analysen bewiesen, enthalten die Verbrennungsgas ein der That salpetrige Säure, welche allerdings in sehr geringer Menge aufgefunden wurde, nichtsdestoweniger aber im Verein mit den anderen Verbrennungsprodukten eine hygienische Bedeutung besitzt. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 369—71.) PROSKAUER.

Maljean, *Analyse der Sardinen.* Sardinen werden neuerdings ohne Öl in verlöteten Weifsblechbüchsen verschickt. Sie besitzen einen angenehmen Geschmack, wenn auch das Fleisch etwas faserig u. trocken ist. Einmal geöffnet, ist die Konserve wenig haltbar und riecht schon nach zwei Tagen nach Fischöl. Zus.: 57,50% W.; 8,07% Fett; 28,40% Eiweifs; 6,03% Asche (davon 1,60% P_2O_5 u. 2% NaCl). Auf den Nährwert der Konserve legt Vf. Gewicht und empfiehlt dieselbe für Massenernährung. (Rev. intern. falsific. **7**. 133—34.) HEFELMANN.

E. Utescher, *Zur Untersuchung von Konservebüchsen.* Bei Dosen mit Erbsenkonserven traten bläulich schwarze Flecke von FeS da auf, wo der Deckel sehr scharf gefalzt war, bez. die Innenwand sich sehr brüchig zeigte. Auch das Weifsblech dieser Dosen war spröder, als das der Dosen mit gut erhaltenem Inhalt. Die Entstehung der Flecken möchte Vf. auf eine Zers. des Pflanzeneiweifses zurückführen. Hummer- und ähnliche Konserven reagieren alkal. und enthalten erhebliche Mengen gel. Sn, ohne daſs Fleckenbildung dabei auftritt. (Apoth.-Ztg. **9**. 312.) HEFELMANN.

H. Weiske, *Zur Brotfrage.* Verss., das Brot durch Beimengung anderer Substanzen entweder billiger oder ohne erhebliche Preissteigerung eiweifsreicher u. nährkräftiger zu machen, sind schon oft gemacht worden, und Vf. giebt zunächst eine Übersicht über derartige Bemühungen. Er selbst hat Verss. mit Lupinenmehl angestellt, das man ebenfalls in Zeiten der Not schon zum Brotbacken zu verwenden gesucht hat. Selbstverständlich ist hier die vorherige Entfernung der giftigen Alkaloide notwendig, und Vf. verwandte daher durchweg Lupinen (gelbe), die durch einstündiges Kochen mit W. und nachfolgendes Behandeln mit k., fliefsendem W. vollständig entbittert worden waren. Der Geschmack der entbitterten Körner erwies

sich als durchaus angenehm, nufskernartig u. frei von jedem bitteren Beigeschmack. Ein gröfseres Quantum derselben wurde getrocknet und dann gemahlen, wobei sich die drei Mehlprodd. 1. staubfeines Mehl, 2. gröberes Mehl und 3. Kleie ergaben. Dieselben enthielten:

1. 87,51% Trockensubst. mit 49,25% Proteïn, resp. 56,25% d. Trockensubstanz,
2. 89,27% Trockensubst. mit 41,31% Proteïn, resp. 46,25% d. Trockensubstanz,
3. 89,91% Trockensubst. mit 12,44% Proteïn, resp. 13,81% d. Trockensubstanz.

Noch proteïnreichere Mehle würde man erhalten, wenn nicht die ganzen Lupinenkörner gemahlen, sondern zuvor die Schalen derselben entfernt würden.

Mit Hilfe des Lupinenfeinmehls 1. wurden nun Mischungen teils von Roggen- und Lupinenmehl, teils von Roggen-, Kartoffel- und Lupinenmehl in verschiedenen Verhältnissen, wie sie in nachstehender Tabelle angegeben sind, hergestellt und zu Broten verbacken. Des Vergleichs wegen wurde aufserdem auch ein Brot von reinem Roggenmehl (mit 85,99% Trockensubstanz u. 6,81% Proteïn) hergestellt. Die durchschnittliche Zus. dieser verschiedenen Brote war folgende:

	Verhältnis der Bestandteile.	Wassergehalt. Prozente.	In der Trockensubstanz.				
			Proteïn. Prozente.	Fett. Prozente.	Rohfaser. Prozente.	N-freie Extraktstoffe. Prozente.	Asche. Prozente.
1. Boggenbrot	—	37,33	9,25	0,14	0,12	89,28	1,21
2. Roggen-Kartoffelstärke-Lupinenbrot	2 : 3 : 1	41,05	11,94	0,35	0,11	86,18	1,42
3. Wie 2	3 : 2 : 1	35,45	13,81	0,43	0,11	83,60	2,05
4. Roggen-Lupinenbrot	5 : 1	35,89	16,06	0,38	0,11	81,51	1,94
5. Wie 2. und 3	2 : 2 : 2	42,08	18,88	0,70	0,22	78,65	1,55
6. Wie 4	4 : 2	41,68	21,69	0,65	0,22	75,63	1,81

Infolge der gelben Farbe des beigemischten Lupinenmehls haben alle Mischbrote eine gelbliche Färbung. Im übrigen konnten die aus Mischung 2. u. 4. hergestellten Brote als durchaus wohlschmeckend, auch bei länger fortgesetztem Genusse, bezeichnet werden. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 451—57. 25/4. Breslau. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

T. F. Hanausek, *Über einige gegenwärtig im Wiener Handel vorkommende Gewürzfälschungen* I. *Piment*. 50% der vom Vf. unters. Proben enthielten künstlich braun gefärbte Teile von Steinnufs (Phytelephas macrocarpa), mineralische Kohle u. Holzteile einer nicht näher charakterisierten Pflanze. Der Nachweis dieser Verfälschungen bietet dem Mikroskopiker keine Schwierigkeit. (Forts. folgt.) (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **8**. 95—96. Wien.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich. Milchfälschung.* Am 2. u. 9. Mai 1893 beschlagnahmte die Pariser Polizei auf dem Bahnhof Batignolles Milchproben der West-Gesellschaft, welche bei der Analyse 2,50—2,90% Fett aufwiesen. Das städtische Laboratorium begutachtete, dafs diese Milchproben unmöglich reine Milch von Holländer oder Flamländer Kühen sein könne. Der Richter forderte darauf die Analyse der Durchschnittsmilch, wie diese an die Molkereien geliefert werde, aus denen die beschlagnahmten Milchproben stammten. Es ergab sich, dafs die am 13., 14. und 15. Juni in den Molkereien erhobenen Proben 3,25—3,60% Fett enthielten, und auf Grund dieses belastenden Befundes wurden die Leiter der drei Molkereien zu Freiheits- und Geldstrafen verurteilt. (In Deutschland würde dieses Urteil jedenfalls stark angefochten werden, da die Zeit zwischen der Entnahme der Markt- und der

Molkereiprobe 3 Tage erheblich überschreitet. Die der Molkereiprobe entsprechende Stallprobe muſs in Deutschland innerhalb einer Frist von höchstens 3 Tagen entnommen werden, wenn die Analyse derselben beweiskräftig sein soll. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **7**. 124—25.) HEFELMANN.

A. G. Vorderman, *Fälschungen in Ostindien.* In Ostindien bereitet man aus gepulverten Seekrabben und Tapioca, zu gleichen Teilen, ein Nahrungsmittel, das nach dem Trocknen an der Sonne mit Öl zubereitet und zu Reis gegessen wird. Die Chinesen verfälschen diese Konserve sehr häufig u. geben Substituten derselben durch Eosin die dem echten Prod. eigentümliche Lachsfarbe. Tapioca, für den inländischen Konsum bestimmt, wird mit Tapiocaabfällen von der Stärkedarstellung verfälscht. (Rev. intern. falsific. **7**. 126—27. Java.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

W. Lenz, *Zur Verwendung der mikrochemischen Reagenzien in der analytischen Chemie.* I. Mitteilung. *Bestimmung der ätherischen Öle, besonders in den Gewürznelken und in der Muskatblüte.* Eine Lsg. von gleichen Teilen kryst. Na-Salicylat und W. ist nach Beobachtungen Vfs. ein vorzüglich aufhellendes u. konservierendes mikrochemisches Reagens. Na-Salicylat l. beträchtliche Mengen von äth. Ölen, z. B. von Nelkenöl, auf, u. Vf. hat daher versucht, den Nelken durch Na-Salicylatlsg. das äther. Öl zu entziehen. Zur Bestimmung des Nelkenöles verfuhr Vf. zuerst wie folgt: 10—20 g Nelkenpulver werden in einer 200 ccm-Retorte mit doppelt gebogenem Hals mit W. zu einem Brei angerührt und mit Wasserdampf destilliert. Das im Scheidetrichter aufgefangene Destillat wird mit festem NaCl übersättigt (vgl. RANWEZ, **93**. I. 806) und mit Ä. erschöpft. Die äther. Lsg. wird mit 20 g geschm. $CaCl_2$ 3—4 Tage lang entwässert, darauf in einem tarierten Kolben bei 30° verdunstet, zuletzt unter Durchleiten trockener Luft, und der Rückstand von 5 zu 5 Minuten gewogen, bis das Gewicht konstant bleibt. — Um das lästige Stoſsen und Umherschleudern der M. beim Destillieren zu verhüten, giebt man thunlich 10 ccm Olivenöl in die Retorte. — Wurde das Nelkenpulver statt mit W. mit Na-Salicylatlsg. angerührt und dann im Dampfstrome destilliert, so ergaben sich in dem erhaltenen äth. Öl über 2% mehr Eugenol. Die Ausbeute an äther. Öl, bezw. an Eugenol stimmte mit der Ausbeute des Fabrikbetriebes überein. Gute Nelken ergaben nach dem Salicylatverfahren 19,45% Öl und 16,44% Eugenol. — Na-Salicylat läſst sich durch andere Salze, z. B. K-Acetat oder $CaCl_2$ nicht ersetzen, wie Versuche mit Macisöl zeigten, das nur swl. in Na-Salicylatlsg. ist. Die Mehrausbeute an Öl bei Verwendung von wss. Na-Salicylatlsg. beruht hiernach nicht auf deren Lösungsvermögen für äth. Öle, sondern auf der eigentümlich l. Wirkung des Na-Salicylats auf das das äther. Öl umschlieſsende Pflanzengewebe nebst seinen Inhaltsstoffen. Dieselbe Wirkung macht es auch als Aufhellungsmittel für den Mikroskopiker wertvoll. (Z. anal. Chem. **33**. 193—200. Wiesbaden.) HEFELMANN.

Ivo Novi, *Die Methode von Schützenberger-Siegfried zur Bestimmung des beweglichen Blutsauerstoffes.* Nach SIEGFRIED (**91**. I. 228) giebt das Blut auf Zusatz von Natriumhydrosulfit nur einen Teil seines Sauerstoffes ab, der kleiner ist als der, den man mit der Pumpe ausziehen kann. Hat das Blut nun diese Portion O verloren, so zeigt es keine Spur von Oxyhämoglobin, das mit dem Spektroskope nachweisbar wäre. Wenn die Bildung und Reduktion des Oxyhämoglobins den Mechanismus darstellen, durch welchen der O in das Blut eintritt u. aus demselben austritt, so ist es einleuchtend, daſs der mit dem Hydrosulfit bestimmbare O des Oxyhämoglobins jener Menge entsprechen wird, welche abwechselnd von dem Blute aufge-

nommen oder aus demselben entfernt wird. Vf. hielt es für angezeigt, gerade diesem Teile des Blutsauerstoffes den Namen „beweglicher Sauerstoff" beizulegen. Im übrigen beschreibt Vf. eine Modifikation des Apparates, den SIEGFRIED in seiner oben zitierten Abhandlung angegeben hat. (PFLÜGER's Arch. **56**. 289—303. 11/4. Bologna. Physiolog. Inst.) SACHSSE.

L. L. de Koninck, *Eine neue Ausführungsweise der Schlösing'schen Salpetersäurebestimmungsmethode.* Die Verbesserung Vfs. bezieht sich auf den Apparat. Derselbe besteht aus einem Fraktionskölbchen von 200—300 ccm Inhalt, dessen seitliches Rohr nach oben gebogen und durch Schlauchstück mit einem kleinen Trichter versehen ist. Das Schlauchstück trägt einen MOHR'schen Quetschhahn in der vom Vf. benutzten, Schraubenpincette genannten Form. In den Hals des Zers.-Kolbens ist mittels Kautschukpfropfens ein im spitzen Winkel nach unten gebogenes Gasentbindungsrohr von geringer lichter Weite eingesetzt, dessen aufsteigender oberer Teil mit einem Korkring versehen ist, an welchen durch Draht das Trichterrohr angebunden wird. Das Gasentbindungsrohr ist von der oberen Biegung bis zum unteren Ende 75—80 cm lang; an das untere Ende ist ein beiderseits offenes vertikales Rohr (6—7 cm lang und 7—9 mm weit) angeschmolzen, dessen oberes Ende mit einem gekerbten Korkring armiert ist, auf den das Eudiometerrohr zu stehen kommt. Die ganze Vorrichtung stützt sich auf den Boden eines Krystallisierschälchens, das so weit mit Hg gefüllt wird, daſs das vom Kölbchen kommende Rohr geschlossen, das untere Ende des Korkringes aber nicht erreicht wird. Das Ganze steht in einem gröſseren Gefäſs unter W. — Das entwickelte Gas muſs die wenigen Millimeter Hg, welche die Verbb. der beiden Röhren bedecken, durchbrechen und steigt durch das vertikale Röhrchen in die Meſsröhre. Bei Druckverminderung steigt nur das Hg im Entbindungsrohr in die Höhe, aber bei der Länge desselben nie in den Kolben. — In bekannter Weise wird die Bestimmung der N_2O_5 ausgeführt, d. h. zunächst ein Vers. mit 10 ccm einer genau 4,0%ig. KNO_3-Lsg. und darauf mit der entsprechend verd. Lsg. der Probe. Mehrere Verss. lassen sich mit einer einzigen $FeCl_2$-Beschickung ausführen, wenn man das entstandene $FeCl_3$ durch $SnCl_2$ (das nicht vorwalten darf) gröſstenteils wieder reduziert. — Endlich hat Vf. noch eine besondere Wanne konstruiert, welche das Arbeiten mit nicht zu groſsen Hg-Mengen erlaubt. Das Prinzip ist das nämliche, wie bei den bekannten Porzellan-Hg-Wannen, nur entspricht hier der gesenkte Teil des Innenraumes der Höhe der Meſsröhre. Die Wanne ist aus lackiertem Zinkblech gefertigt, hat unten einen Ablauf für Hg und oben einen Überlauf zur Erhaltung des konstanten Niveaus bei stetigem Wasserzuflus. (Z. anal. Chem. **33**. 200—5. Lüttich. Analyt. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

Chas. B. Dudley und **F. N. Pease**, *Ein Versuch, die Menge des Phosphors in drei Proben Stahl zu finden.* Die Vff. lieſsen drei Proben Stahl von anderen Chemikern analysieren und analysierten sie selbst nach der Acetatmethode und nach der Molybdatmethode. Die für denselben Stahl erhaltenen Resultate zeigten sehr erhebliche Unterschiede, z. B. 0,041—0,056%, und auch die Anwendung derselben Methode sicherte keine Übereinstimmung. Die Vff. beobachteten mehrere Fehlerquellen der Methoden. Wenn man bei der Acetatmethode die Lsg. von 10 g, die das Eisen fast völlig als Oxydul enthält, nur mit einigen Tropfen Bromwasser oxydiert und dann nach der Neutralisation mit Natriumacetat fällt, so erreicht man in dem Nd. eine Konzentration der Phosphorsäure und Trennung derselben von der Hauptmenge des Eisens. Die durch einige Tropfen Bromwasser gebildete Menge Eisenoxyd reicht aber nicht aus, die gesamte Phosphorsäure zu fällen, und es ist am besten, so viel Bromwasser zuzusetzen, daſs $^1/_2$ g Eisen in Ferrisalz übergeführt wird. Beim Auflösen des Eisenoxydniederschlages in Salzsäure bleibt zuweilen eine geringe Menge Substanz ungelöst, die beträchtliche Mengen Phosphorsäure enthalten kann.

Bei der Molybdatmethode verursacht der Gehalt an Kieselsäure und an Arsensäure zuweilen zu hohe Ergebnisse. Die Vff. behandeln die Lsg. des gelben Nd. in Ammoniak mit H_2S, säuern dann an und filtrieren vom Molybdänsulfid, wodurch auch das Arsen entfernt wird. Am besten ist es, die Phosphorsäure nach der Acetatmethode zu konzentrieren, den Nd. in Salzsäure zu l., durch Eindampfen die Kieselsäure unl. zu machen, dann mit Salpetersäure zur Zerstörung der HCl einzudampfen und die Phosphorsäure durch Molybdänsäure zu fällen (vgl. **93.** I. 957). (J. Amer. Chem. Soc. **16.** 217—24. April.) BODLÄNDER.

Chas. B. Dudley u. **F. N. Pease,** *Über einige bei der Bestimmung von Phosphor im Stahl nach der maßanalytischen Methode zu beachtende Punkte.* Die von den Vff. (**93.** I. 957) vorgeschlagene Phosphorbestimmung durch Titration des in NH_3 gelösten und durch Zink reduzierten Nd. von Ammoniumphosphormolybdat mittels Permanganat erfordert genaue Innehaltung bestimmter Vorschriften. Eine geringe Änderung in der Menge der freien HNO_3 oder des Ammoniumnitrats, die bei der Fällung zugesetzt werden, beeinflußt das Ergebnis sehr wesentlich. Das Verhältnis von Phosphor zu Molybdän im gelben Nd. und von Molybdän zum Eisenwert der Permanganatlsg. haben die Vff. nicht direkt festgestellt, sondern nur das Verhältnis Phosphor zu Eisenwert, wobei von einem Stahl bekannten Phosphorgehaltes ausgegangen wurde. (J. Amer. Chem. Soc. **16.** 224—30. April.) BODLÄNDER.

James O. Handy, *Die genaue Bestimmung von Phosphor nach der Molybdatmethode in Eisen, Stahl und Erzen, welche Arsenik enthalten.* Zu Proben von Eisen, Stahl u. Erzen mit geringem Phosphorgehalt wurde Arsensäure gegeben u. nach den üblichen Vorschriften für die Molybdatmethode der gelbe Nd. hervorgerufen. Derselbe enthielt den gesamten Phosphor und kein Arsen, und daraus schließt der Vf., daß das Arsen in anderen Fällen nur mechanisch mit dem Phosphormolybdatniederschlag mitgerissen wird. Durch Auflösen eines mit Arsen verunreinigten Nd. in NH_3 und Wiederausfällen mit HNO_3 bei 85° gelingt es, den Niederschlag von Arsen frei zu erhalten, ohne daß Phosphor verloren wird. (J. Amer. Chem. Soc. **16.** 231 bis 234. April.) BODLÄNDER.

O. S. Doolittle u. **Alban Eavenson,** *Bemerkungen u. Fragen über Dr. Dudley's Methode der Phosphorbestimmung im Stahl* (vgl. **93.** I. 957). Aus dem Molybdängehalt des Phosphormolybdatniederschlages, der aus Stahl bekannten Phosphorgehaltes erhalten worden war, ergaben sich für das Verhältnis Phosphor : Molybdänsäure die Werte 1 : 1,759—1 : 1,826. Die Analyse des gelben Nd. ergab für dasselbe Verhältnis den Wert 1 : 1,792, also einen geringeren, als DUDLEY und PEASE angenommen hatten. Das Verhältnis des Eisenwertes der Permanganatlösung zur Molybdänsäure ergab sich zu 100 : 89,16. Bei Ggw. von Arsen wird der Phosphormolybdatniederschlag nur mechanisch durch mitgerissenes Arsenmolybdat verunreinigt, und diese Verunreinigung ist um so größer, je höher die Fällungstemperatur ist. Bei einer Digestionstemperatur von 32° fällt aller Phosphor aus, ohne von Arsen verunreinigt zu sein. (J. Amer. Chem. Soc. **16.** 234—47. April.) BODLÄNDER.

A. F. Holleman, *Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. hat das von ihm mitgeteilte Verf. (**93.** II. 147) durch J. J. L. VAN RYN auf's neue prüfen lassen. Die Ergebnisse waren befriedigend, sind jedoch an Schärfe nicht mit denen der Gewichtsanalyse vergleichbar. Differenzen von +1% u. mehr scheinen öfter aufzutreten. (Z. anal. Chem. **33.** 185—86. Groningen [Holland].) HEFELM.

Em. Schöne, *Über den Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen* (S. 316). (Z. anal. Chem. **33.** 137 bis 184. [1/11. 93.] Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau.) HEFELMANN.

E. Salkowski, *Untersuchung des Harns auf Aceton.* Vor einigen Jahren (**90.** II. 122) hat Vf. gezeigt, daſs man auch aus kleinen Mengen normalen Harns wägbare Mengen Jodoform erhalten kann, wenn man den Harn mit starken Säuren destilliert. Die Vermutung lag nahe, daſs die Muttersubstanz des Aceton, bezw. Jodoform gebenden Körpers die Kohlehydrate des Harns sein möchten, obgleich bisher nicht bekannt ist, daſs die Kohlehydrate bei Einw. von Mineralsäuren Aceton liefern. Vf. hat daher hierüber einige Verss. angestellt. Es geht daraus hervor, daſs sich aus dem Traubenzucker durch Einw. von Säure eine merkliche Menge eines jodoformgebenden Körpers abspaltet. Diese Abspaltung beginnt erst, wenn die Säuremischung sich durch Abdampfen konzentriert hat, u. zieht sich sehr lange hin. Auch Rohrzucker und Lävulose geben bei dem gleichen Verfahren Jodoform. Um nachzuweisen, daſs dieser jodoformgebende Körper wirklich, wie bisher stillschweigend vorausgesetzt, Aceton sei, unterwarf Vf. die Destillate der Kohlehydrate mit Säuren den gebräuchlichen Acetonproben, die sämtlich positiv ausfielen. Indes zeigte sich, daſs dieselben Rkk. auch mit Aldehyd eintreten, was bei der groſsen Ähnlichkeit in der Konstitution dieser Körper nicht überraschen kann. Für den Nachweis des Acetons folgt daraus, daſs alle Rkk. nur dann für Aceton beweisend sind, wenn sich die Ggw. von Acetaldehyd ausschlieſsen läſst. Nach den Unterss., die Vf. über diesen Punkt anstellte, spricht aber alles dafür, daſs die aus den Zuckerarten erhaltenen Destillate Aldehyd enthalten, und es liegt keine Rk. vor, die zur Annahme von Aceton nötigte. Man wird künftig mehr als bisher darauf zu achten haben, ob Destillate, in denen man nach den Rkk. Aceton annehmen muſs, nicht etwa Aldehyd enthalten. (PFLÜGER's Arch. **56.** 339—48. 11/4. Berlin. Pathol. Inst.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Anwendbarkeit des Piperazins zu physiologisch-chemischen Zwecken.* Dem im Handel unter dem Namen Piperazin vorkommenden Diäthylendiamin kommt bekanntlich die Eigenschaft zu, Harnsäure zu lösen. Piperazin läſst sich daher zweckmäſsig benutzen, um Harnsäurekrystalle mikroskopisch nachzuweisen. Auſser Harnsäure löst sich auch Xanthin und Hypoxanthin mit Leichtigkeit. Theobromin und Caffeïn lösen sich dagegen anscheinend nicht leichter als in W. Weiterhin erwiesen sich auch Allantoin, Leucin und Tyrosin als leichter l. wie in W. Als fast selbstverständlich erscheint, daſs sich die in W. unl. oder wl. Säuren des Organismus in Piperazinlsg. leicht lösen, so die Hippursäure, Benzoësäure, Asparaginsäure, Kynurensäure, Cholsäure, Glykocholsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure. Indes sind doch nicht alle Säuren ll. So l. sich die Cyanursäure nicht, augenscheinlich, weil sie mit dem Piperazin eine unl. Verb. bildet. Von dem angegebenen Verhalten des Piperazins wird man hin u. wieder vorteilhaft Anwendung machen können. (PFLÜGER's Arch. **56.** 349—51. 11/4. Berlin. Pathol. Inst.) SACHSSE.

H. R. Procter, *Über den qualitativen Nachweis von Gerbmaterialien.* Der Vf. stellt ein Schema auf, nach welchem die zu untersuchenden Stoffe successive mit Bromwasser, salpetriger Säure, Eisenalaun u. Kupfersulfat mit Ammoniak zu prüfen sind. Hierdurch wird eine Einteilung der Gerbstoffe in acht Klassen ermöglicht, zur Unterscheidung der zu einer bestimmten Klasse gehörigen Gerbstoffe von einander dienen Rkk. mit Zinnchlorür und Salzsäure, Fichtenspänen und Salzsäure, Natriumsulfit, Schwefelsäure und Kalkwasser. Es werden Tabellen über das Verhalten der einzelnen Gerbstoffe gegen diese Reagenzien mitgeteilt. (The Worlds Congress of Chemists. Chicago. 25/8. 93.; J. Amer. Chem. Soc. **16.** 247—60.) BODLÄNDER.

Charles S. Fischer, *Die quantitative Bestimmung des Glykokolls in den Zersetzungsprodukten der Gelatine.* Nach älteren Angaben läſst sich das Glykokoll mit Benzoylchlorid und Natronlauge glatt u. quantitativ in Hippursäure umwandeln, und

der Vers. lag daher nahe, auch unter den Zersetzungsprodd. der Eiweifskörper das Glykokoll quantitativ in dieser Weise zu bestimmen. Vf. wählte zu seinen Verss. die Gelatine, die nach dem Verfahren von HLASIWETZ und HABERMANN mit Salzsäure, aber ohne Zusatz von Zinnchlorür zers. wurde. Die Ausführung der Analyse wird vom Vf. ganz genau beschrieben, worauf indes hier nicht näher eingegangen werden kann. Als Resultat von vier Verss. erhielt Vf. die folgenden Zahlen, die angeben, wieviel Prozente Glykokoll, auf Gelatine berechnet, gefunden wurden:

3,92 3,98 3,54 3,71.

Durch die Anwesenheit von Leucin u. Glutaminsäure wird die Bestimmung des Glykokolls nicht gestört. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 164—78. 14/4.) SACHSSE.

W. Herbig, *Beiträge zur Untersuchung des Wollfettes.* Über die Zus. u. Eigenschaften des Wollfettes finden sich in der Litteratur einigermafsen von einander abweichende Angaben, was zum Teil daher rühren mag, dafs einzelne Forscher nicht selbst sich das Wollfett extrahierten, sondern Material aus Wollwäschereien, also durch Behandeln mit Seife gewonnen und dadurch verunreinigt, untersuchten. Das Untersuchungsmaterial Vf's. bildete Rohwolle aus Neuseeland, vom australischen Festland, aus Südamerika (Buenos Ayres) und aus Rufsland. Die Darst. des Wollfettes führte Vf. in der Weise aus, dafs er je 200 g fein zerrupfte Wolle 16 Stunden lang in einem Extraktionsapparate mit Ä. behandelte, die nach dem Abdunsten zurückbleibende Fettschicht auf flache Teller gofs und so lange auf dem Wasserbade erhitzte, bis beim Neigen des Tellers keine Bläschen mehr sich bildeten. Zu lange das Fett auf einer Temperatur von 100° zu halten, ist nicht geraten, da dasselbe dabei, wenn auch geringfügige Veränderungen erleidet, über deren Richtung man allerdings noch nichts gewisses weifs. Die einzelnen Wollfette zeigten folgende Eigenschaften. I. Wollfett aus Neuseeländer Rohwolle. Letztere fühlte sich fettig an und war von rotgelben und schwarzen, der Hauptmenge des Fettes enthaltenden Klumpen durchsetzt. Das Fett wurde nach einigen Monaten bei 20° ziemlich hart, von schön gelbbrauner Farbe, geschmolzen, im durchscheinenden Lichte dunkelrot, von angenehm aromatischem Geruch. Der Gehalt der Rohwolle an Fett betrug 16,6%. Der Gehalt desselben an öls. Kali, durch die äth. Fettlsg. der Wolle entzogen, betrug 4,9%. II. Fett aus australischer Wolle. 16% Fett, 4,24% davon mitgelöste Seifen. III. Südamerikanisches Wollfett. 13,2% Fett, 9,25% davon mitgelöste Seifen. Die Wolle fühlte sich weniger fettig an wie I. u. II., war schmutziger. Die Ä.-Lsg. zeigte gelbgrüne Fluoreszenz. IV. Fett aus russischer Schweifswolle. Die Hauptmenge des Fettes war enthalten in schwärzlichen Klumpen. Fettgehalt 6,6%, davon 24,4% mitgelöste Seifen. Die Säurezahlen der vier verschiedenen Fette waren abgerundet 14,3, 15,5, 13,2, 13,8.

Über die Verseifung des Wollfettes. Es ist bekannt, dafs Wollfett leichter und schwerer verseifbare Fette nebeneinander enthält, nicht aber wie sich diese beiden Sorten in ihrer Zus. von einander unterscheiden. Eine fraktionierte Verseifung konnte hierüber und damit über die Natur des Wollfettes überhaupt Aufklärung geben. Vf. studierte daher zunächst das Verhalten des Wollfettes bei Anwendung folgender Verseifungsmethoden:

1. Erwärmen mit $^1/_2$-normaler alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer mit Rückflufskühler. 2. Erhitzen unter Druck auf 105—110° mit $^1/_2$-normaler und doppelt-normaler alkohol. Kalilauge. 3. Nach KOSSEL-OBERMÜLLER Behandeln mit Natriumalkoholat, a. in alkohol. Lsg. am Rückflufskühler, b. in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. — (Die Verseifung unter Druck mufs in kupfernen Röhren vorgenommen werden, da Glasgefäfse dabei nicht unbedeutend angegriffen werden.) Es ergab sich folgendes. 1. Die Verseifung auf offenem Feuer

bleibt nach 1—2-stündigem Erhitzen stehen, ohne beendet zu sein. 2. Beim Erhitzen unter Druck mit halbnormaler Lauge ist die Verseifung bei leichter verseifbaren Fetten nach ca. 10-stündigem Erhitzen eine vollständige. 3. Bei Anwendung von doppelt-normaler Lauge unter Druck ist die Verseifung bei allen Wollfetten schon nach einer Stunde eine vollständige. 4. Nach der KOSSEL-OBERMÜLLER'schen Methode wird bei schwerer verseifbaren Fetten keine vollständige Verseifung erzielt. (DINGL. Pol. J. **292**. 42—47 und 66—69.) MUHLERT.

E. v. Cochenhausen, *Die Wertbestimmung des Wollfettes*. Die unter dem Namen Wollfett im Handel befindliche M. ist meistens ein wechselndes Gemenge von Seifenfettsäuren u. der als Wollschweifs bezeichneten Sekrete der Haut der Schafe. Nach HERBIG's Unterss. (s. vorst. Ref.) enthält das Wollfett freie Fettsäuren, verseifbare Neutralfette und unverseifbare Stoffe. Bei der Verseifung liefert das Neutralfett unter Wasseraufnahme flüchtige und nicht flüchtige Fettsäuren und in W. unl. Alkohole, welche letztere in den Analysen zumeist den unverseifbaren Stoffen zugezählt werden. Das Wollfett wird entweder direkt als Zusatz zur Darst. von Seifen verwendet, oder es werden daraus Fettsäuren und Unverseifbares getrennt gewonnen. Erstere dienen als Zusatz zu Seifen, letzteres dient ebenfalls als Zusatz zu Seifen, ferner zur Darst. von Salben (Lanolin), von Schmiermitteln etc.

Der vom Vf. eingeschlagene analytische Gang ist folgender: Man ermittelt in einer Lsg. von Wollfett in Ä. ohne Anwendung von Wärme die Säurezahl, isoliert hierauf in einer gröfseren Menge des Wollfettes die freien Fettsäuren und bestimmt deren Säurezahl, bezw. Durchschnittsmolekulargewicht. In einer kleinen Probe Wollfett ermittelt man hierauf die Esterzahl und verseift sodann eine gröfsere Menge Wollfett unter bestimmten Bedingungen mit alkoh. KOH-Lsg. Aus dem Verseifungsprod. werden nach Neutralisation des überschüssigen KOH und Verdampfen des Ä., die teils freien, teils an Alkohole gebunden gewesenen Gesamtfettsäuren, ferner die frei gewordenen Alkohole und die unverseifbaren Stoffe abgeschieden u. mit H_2SO_4 destilliert, um die flüchtigen Fettsäuren zu entfernen, deren Säurezahl im Destillat bestimmt wird. Das Gemisch der Gesamtfettsäuren, Alkohole und unverseifbaren Stoffe wird gewogen. Die Säurezahl dieses Gemisches, die Vf. die Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes nennt, wird festgestellt und aus dem Gemisch die Gesamtfettsäuren isoliert und deren Säurezahl, bezw. Durchschnittsmolekulargewicht bestimmt.

Zur Bestimmung der Säurezahl dient $^1/_5$-N.- alkoh. KOH-Lsg., für die Bestimmung der anderen Werte und zur Verseifung $^1/_2$-N.- alkoh. KOH-Lsg. Der A. zur Lsg. wird neutralisiert verwendet, der PAe. ist der bis 75° sd. Anteil des Handelsprod. Als Indikator dient Phenolphtaleïn.

1. Fremde Stoffe und Wasser. Man l. eine gewogene Menge Wollfett in Ä., filtriert die Lsg. durch ein bei 100° getrocknetes Filter, trocknet das Filter und wägt. W. kann nur durch längeres Erhitzen bei 100—110° entfernt werden, wodurch indes die freien Fettsäuren partiell derart verändert werden (vermutlich unter Anhydridbildung), dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoh. KOH-Lsg. nicht neutralisiert werden. — 2. Säurezahl des Wollfettes. Man wägt 2,5—3 g Wollfett nach 12-stünd. Stehen im tarierten Kolben ab, schm. es, löst mit 50—100 ccm neutralem A. und titriert mit $^1/_5$-N.- alkoh. KOH-Lsg. — 3. Abscheidung der freien Fettsäuren. Man l. 50 g geschm. Wollfett in 500 ccm Ä., neutralisiert mit $^1/_1$-N.- alkoh. KOH-Lsg. und schüttelt zweimal mit je 300 ccm 30%ig. A. aus. Die alkoh. Seifenlsg. wird fast zur Trockene verdampft, in 1 l 50%ig. A. gel., auf 30° abgekühlt und mit 100 ccm PAe. fünfmal ausgeschüttelt. Bei beiden Operationen ausfallende swl. K-Salze werden abfiltriert, mit PAe. extrahiert und mit den in A.

gel. K-Salzen weiter verarbeitet. Die K-Salze werden nach Verdampfen des A. mit HCl zers., die Fettsäuren mit h. W. entsäuert, zuerst an der Luft und dann bei 100° getrocknet. Ausbeute 8—10 g. — 4. Säurezahl, bezw. Molekulargewicht der freien Fettsäuren. 2,5—3 g der Wollfettsäuren werden nach zweistünd. Stehen im tarierten Kolben gewogen und 1 Stde. mit 30 ccm $^1/_2$-N.- alkoh. KOH-Lsg. verseift, darauf mit heifsem A. auf 150 ccm verd. und h. mit $^1/_2$-N.-HCl zurücktitriert. — 5. Verseifungszahl des Wollfettes. 2 g Wollfett werden mit 30 ccm $^1/_2$-N.- alkoh. KOH-Lsg. 2 Stdn. am Rückflufskühler gekocht, wobei nach je 10—15 Minuten umgeschüttelt wird. Darauf verd. man mit h. A. bis auf 200 bis 250 ccm, erhitzt bis zum beginnenden Sd. und titriert mit $^1/_2$-N.-HCl zurück. — 6. Flüchtige Fettsäuren, nicht flüchtige Fettsäuren, Alkohole und schwer verseifbare Stoffe. Man verseift 8—10 g Wollfett mit 150 ccm $^1/_2$-N. alkoh. KOH-Lsg. 2 Stdn. am Rückflufskühler unter öfterem Umschütteln, neutralisiert die Fl., verdampft den A., zers. mit 50 ccm verd. H_2SO_4, giebt ein Stück Bimsstein hinzu, destilliert unter öfterem Erneuern des W. 1 l ab u. titriert das Destillat mit $^1/_5$-N.-KOH-Lsg. Der Kolbeninhalt wird in Porzellanschale mit h. W. von H_2SO_4 befreit, die Fettsäuren, Alkohole und schwer verseifbaren Stoffe erst an der Luft, darauf 1 Stde. bei 100° getrocknet. — 7. Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes. Wie unter Nr. 4. — 8. Abscheidung der Gesamtfettsäuren. Die Lagg. von der Bestimmung Nr. 7. werden vereinigt, auf dem Wasserbad entgeistet, in 50%ig. warmem A. gel. und mit PAe. behandelt, wie unter Nr. 3. — 9. Säurezahl, bezw. Molekulargewicht der nicht flüchtigen Gesamtfettsäuren. Wie unter Nr. 4.

Nach vorstehenden Verff. wurden ermittelt:

Säurezahl des Wollfettes I. (geschm. und schnell filtriert) . .		37,440— 37,510
Säurezahl des Wollfettes I. (50 Stdn. bei 100° erhitzt)		26,888— 26,915
Säurezahl des Wollfettes II. nach 2. behandelt		49,458— 49,473
Säurezahl der freien Fettsäuren nach 4. Wollfett II.		188,98 —189,79
Säurezahl der freien Fettsäuren nach 4. Wollfett I.		190,5 —192,3
Molekulargewicht der freien Fettsäuren nach 4. Wollfett II. .		296 —295
Molekulargewicht der freien Fettsäuren nach 4. Wollfett I. . .		290,3 —294
Verseifungszahl des Wollfettes nach 5. Wollfett I.		122,2 —125,4
Flüchtige Fettsäuren, auf Capronsäure berechnet, Wollfett I. .		1,626— 1,679%
Flüchtige Fettsäuren, auf Capronsäure berechnet, Wollfett II. .		1,266— 1,361 „
Gesamtfettsäuren (nicht flüchtige), Alkohole u. schwer verseifbare Stoffe	nach 6. Wollfett I. .	98,13 — 98,37 „
	nach 6. Wollfett II. .	98,55 — 98,67 „
Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes nach 7.	Wollfett I. .	113,8 —115,7
	Wollfett II.	119,1 —121,2
Säurezahl der nicht flüchtigen Gesamtfettsäuren nach 9. Wollfett I.		170,1 —175,5
Molekulargewicht der nicht flüchtigen Gesamtfettsäuren nach 9. Wollfett I.		329,2 —319,1

(Schluſs folgt.) (Dingl. Pol. J. **292**. 91—96. Chemnitz. Kgl. Techn. Staatslehranstalten.) Heffelmann.

Thomas B. Stillman, *Die chemische und physikalische Untersuchung von Portlandcement* (Fortsetzung von S. 847). Der Vf. giebt eine Zusammenstellung der Litteratur über den behandelten Gegenstand von 1870—1892. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 283—86. April.) Bodländer.

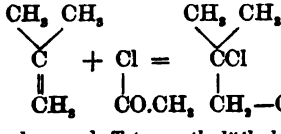
Schluſs der Redaktion: den 8. Mai 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 22. 30. Mai.

Organische Chemie.

J. Kondakoff, *Über das Verhalten der Chloranhydride der Säuren zu den Äthylenkohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Chlorzink.* Wie in den früheren Abhandlungen (**93**. II. 857 u. 1082) beginnt Vf. mit dem *Trimethyläthylen*; dieses vereinigt sich bei Einführung geringer Mengen von $ZnCl_2$ energisch mit Acetylchlorid. Es entsteht das Monochlorketon $C_7H_{13}ClO$, bestehend aus den beiden $(CH_3)_2CCl.CH(CH_3)COCH_3$ und $(CH_3CH_2)(CH_3)CCl.CH_2COCH_3$, K. 75—78°. Es bildet mit Phenylhydrazin eine Verb. mit Pyrazolingruppierung, ist also eine β-Ketonverb. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck spaltet es die Elemente von HCl ab und geht in das ungesättigte Keton, $C_7H_{12}O$, über, K. 143—153°; dieses besteht augenscheinlich aus einem Gemenge der Ketone $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)COCH_3$ und $(CH_3CH_2).(CH_3)C.CHCO.CH_3$, entsprechend den Isomeren des zu Grunde liegenden KW-stoffes. Der Geruch ist gleich dem des Mesityloxyds. Zerfällt in die Fraktion 143—147° u. 147—153°. Vereinigt sich energisch mit Br zu dem Bromid $C_7H_{12}OBr_2$, mit salzsaurem Hydroxylamin zu einem Oxim (K_{81}. 106—110°), welches das Bromid, $C_7H_{12}NHOBr_2$, giebt; farblose, glänzende, tafelförmige Krystalle mit dem F. 92—93°. Bei der Destillation des Ketons mit schwacher Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt es in Aceton und Methyläthylketon. — Das *Isobutylen* vereinigt sich bei Ggw. von $ZnCl_2$ heftig mit CH_3COCl; Produkt der Rk. ist aufser wenig *Aceton* und geringer Mengen eines gesättigten Chlorketons vorzugsweise *Mesityloxyd*. Die Rk. verläuft hier ebenso wie oben im Sinne folgender Gleichung:



Das Chlorketon geht durch Verlust von HCl in Mesityloxyd über, welches dann unter dem Einfluſs freier Säure in Aceton zerfällt. — Ebenso energisch reagiert mit CH_3COCl bei Ggw. von $ZnCl_2$ *gemischtes Amylen* und *Tetramethyläthylen*. Die KW-stoffe der Äthylenreihe, welche ein nicht tertiäres C-Atom bei doppelter Bindung besitzen, reagieren ebenso leicht mit Acetylchlorid, wie obige Olefine mit nicht hydrogenisiertem Kohlenstoff. Hier sind das *symmetrische Methyläthyläthylen* und das *Propylen* untersucht. Die in W. l. Prodd. der wie oben geführten Rk. mit *symmetrischem Methyläthyläthylen* sind *sekundäres Amylchlorid* (K. 104—106°), ein ungesättigtes Keton mit dem K. 153—159° und ein gesättigtes Chlorketon mit dem K. 195—200°. Da sich in den in W. l. Produkten *Propionaldehyd* und *Methyläthylketon* nachweisen lieſsen, nimmt Vf. für das ungesättigte Keton die Zus. $CH_3.CH_2.CH{=}C(CH_3).COCH_3$ an und leitet seine Bildung her aus dem Zerfall des gesättigten Chlorketons, $CH_3.CH_2.CHCl.CH(CH_3)CO.CH_3$. — Beim Einleiten von trockenem *Propylen* in ein Gemenge von $CH_3.COCl$ und $ZnCl_2$ bildet sich unter energischer Rk. ein β-Chlorketon — das *Chlorhydrin des Hydracetylacetons*, $CH_3CHCl.CH_2.COCH_3$ (K. 159—160°), welches unter HCl-Verlust in *Äthylidenaceton*, $CH_3.CH{=}CH.COCH_3$, übergeht. Gleichzeitig vereinigt sich das HCl mit dem Propylen zu *Isopropylchlorid*. — Es resultiert also in summa, daſs das Acetylchlorid bei Ggw. von $ZnCl_2$ sich gleicherweise vereinigt mit den Äthylenkohlen-

wasserstoffen, die mit $ZnCl_2$ krystallinische Doppelverbb. eingehen, wie mit denen welche diese Fähigkeit nicht besitzen. Hier treten Doppelverbb. von Chlorzink mit Säureanhydriden als Vermittler auf. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **26**. 5—20. [7.1. 93.] [3/2.*] Moskau. Chem. Lab. der. techn. Hochsch.) WIERNIK.

C. H. v. Hoessle, *Über die Oxydation einiger ungesättigter bromierter Kohlenwasserstoffe.* Die Rkk. verlaufen nach der allgemeinen Gleichung:

$$R^1CBr{=}CHR_2 + O + H_2O = RCO{-}CHOHR_2 + HBr.$$

Die bei diesen Rkk. entstehenden Oxyaldehyde, bezw. Oxyketone werden mit FEHLING'scher und TOLLENS'scher Lsg., sowie mit Phenylhydrazin nachgewiesen. Aus Vinylbromid entsteht *Glykolaldehyd*, aus welchem Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon, F. 170°, entstehen läfst. Aus β-Brompropylen entsteht *Acetol*, $CH_2OH.CO.CH_3$, das zugehörige Phenylosazon schmilzt bei 145°. Aus Brompseudobutylen entsteht *Dimethylketol (Methylacetylcarbinol)*, $H_3C.CO.CHOH.CH_3$, das zugehörige Diacetylosazon schm. bei 242°. Aus Isocrotylbromid entsteht ein *α-Oxybutyraldehyd*, $(H_3C)_2$-COH.CHO. Aus Bromstyrol entsteht ein Aldehydalkohol, dessen Phenylhydrazon, $C_6H_5.CHOH.CH : N.NHC_6H_5$, bei 142°, dessen Osazon bei 152° schm. Die Verss. mit Bromstilben und Monobromphenanthren verliefen resultatlos. (J. pr. Chem. **48**. 403—6. 17/4. Dresden. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

F. Stanley Kipping, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid. Eine Berichtigung.* Das *Keton*, $C_{14}H_{20}O$, welches der Vf. (S. 65) beschrieben hat, ist ein *p-Heptyltoluol* der Formel $C_6H_{13}.CO.C_6H_4.CH_3$ und entsteht nicht aus Heptylchlorid allein, sondern war unter der Einw. von Aluminiumchlorid gebildet worden, weil zufällig das als Verdünnungsmittel angewandte Petroleum Toluol enthielt. Bei Oxydation mit verd. HNO_3 giebt das Keton ein Gemisch von Terephtalsäure und p-Toluylsäure nebst einem wahrscheinlich aus Capronsäure bestehenden Öl. Die schwer lösliche Säure, der früher fälschlich die Formel $C_{13}H_{10}O_6$ zugeschrieben wurde, ist also Terephtalsäure. Erhitzt man das Oxim des Ketons mit H_2SO_4 auf 100°, so wird es in eine bei 78—79° schm. krystallinische Substanz, das *Heptyl-p-toluidin*, $C_6H_{13}.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, verwandelt, welche, mit HCl bei 180° hydrolysiert, Heptylsäure und p-Toluidin giebt. (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 201. 27/4.) BODLÄNDER.

M. Apel u. **B. Tollens**, *Über mittels Formaldehyd aus Aldehyden und Ketonen synthetisch gewonnene mehrwertige Alkohole.* Bei der Rk. des Formaldehydhydrats, $H_2C(OH)_2$, mit Kalk und W. auf Aldehyde und Ketone treten in das Molekül der letzteren so viel CH_2OH-Gruppen für Wasserstoff, wie die der Aldehyd- oder Ketogruppe benachbarten nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome an Wasserstoffatomen besessen haben. Zugleich werden die Aldehyd-, bezw. Ketogruppen zu Alkoholgruppen hydrogenisiert. So entsteht aus dem Isobutyraldehyd, $(H_3C)_2CH.OH$, das *Pentaglykol*, F. 129°, K. in vacuo 110°, $(H_3C)_2.C.(CH_2OH)_2$, dessen Diacetat in vacuo bei 85° siedet, dessen Dibenzoat bei 53° schmilzt. Ebenso entsteht aus dem Aceton *Anhydro-Ennea-Heptit*, F. 156°, ein Anhydrid des siebenwertigen Alkohols $C(CH_2OH)_3$
$\dot{C}HOH$, dessen Pentaacetat bei 84°, dessen Tetrabenzoat bei 153—154° schm.
$C(CH_2OH)_2$
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1087—90. 7/5. [14/4.] Göttingen.) FROMM.

G. Magnanini und **T. Bentivoglio**, *Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Chlorzink.* MAGNANINI hat früher (**23**. I. 332) dargethan, dafs bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure ein Furfuderivat entsteht, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach in einer ersten Phase der Rk. eine Diacetyllävulinsäure durch Ersetzung zweier H-Atome der Methylengruppe

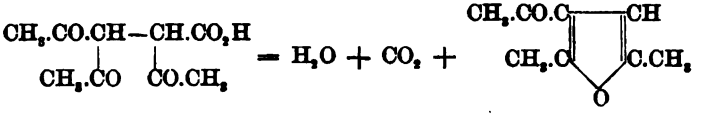
durch Acetyl entsteht. Das Essigsäureanhydrid kann also unter geeigneten Bedingungen für ein oder mehrere mit C verbundene H-Atome Acetyl einführen. Vff. haben nun dieses Verhalten weiter untersucht und zwar zunächst bei der Bernsteinsäure. Erhitzt man dieselbe mit dem Anhydrid in Ggw. von Na-Acetat und Chlorzink, so erfolgt die folgende Reaktion:

$$2C_4H_6O_4 + 3C_4H_6O_3 = 2C_8H_{10}O_2 + 4CO_2 + 5H_2O.$$

Die Verb. $C_8H_{10}O_2$ ist ein flüchtiges Öl von eigentümlichem Geruch. Erwärmt man dasselbe mit Ammoniak, so geht es quantitativ nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2 + NH_3 = C_8H_{11}NO + H_2O$$

in *αα'-Dimethyl-β-acetylpyrrol* über. Die Verb. $C_8H_{10}O_2$ muſs also als *αα'-Dimethyl-β-acetylfurfuran* betrachtet werden, dessen Bildung aus Bernsteinsäure in zwei Phasen vor sich geht, indem sich zuerst eine Verb. $C_2H_2(COCH_3)_2{<}\begin{matrix}COCH_3\\CO_2H\end{matrix}$ bildet, die dann nach der Gleichung:



weiter zerfällt. Die Furfuranverb. $C_8H_{10}O_2$ stellt ein angenehm riechendes Öl dar, das bei 193—196° sd. Die Ausbeute ist allerdings nur gering. Durch Einw. von Hydroxylamin erhält man daraus das Oxim $C_8H_{11}NO_2$. Das durch Ammoniak aus der Furfuranverb. entstehende Produkt besaſs alle Eigenschaften des *αα'*-Dimethyl-*β*-acetylpyrrols. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 301—3. [18/3.*].) Sachsse.

Franz Krückeberg, *Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester.* Bei dieser Rk. entstehen stets zwei isomere Verbb., ein labiler *α*-Körper und ein stabiler *β*-Körper. Mit Diazobenzolchlorid entsteht *α-Benzolazocyanessigester*, F. 106—108°, welcher durch alkohol. Kali in ein Kaliumsalz übergeführt wird. Aus diesem Kaliumsalz scheiden überschüssige Mineralsäuren den *α*-Ester wieder aus, CO_2 dagegen den *β-Benzolazocyanessigester*, F. 82°, welch' letzterer aus dem *α*-Ester auch durch Erhitzen für sich oder mit HCl dargestellt werden kann. Auch durch NH_3 wird der *α*-Ester in der Kälte in den *β*-Ester übergeführt, in der Wärme entsteht aus beiden Estern das bei 245° schm. zugehörige Säureamid. Aus dem Kaliumsalz entstehen durch Bromäthyl eine Äthylverb., F. 72°, durch Benzoylchlorid eine Benzoylverb., F. 158°, durch Chlorkohlensäureester eine Carboxäthylverb., F. 107°. Die Äthylverb. wird durch alkoh. KOH in *Äthylbenzolazocyanessigsäure*, F. 147°, durch alkoh. NH_3 in deren Amid, F. 155°, verwandelt. Die Benzoyl- und Carboxäthylverbb. werden durch alkoh. KOH in das Kaliumsalz, aus dem sie entstanden sind, durch alkoholische NH_3 in das Säureamid, F. 245°, übergeführt. Durch wss. KOH wird der Benzolazocyanessigester nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}NC.C:N.NH.C_6H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix} + 2KOH + H_2O = \begin{matrix}CONH_2\\ H\dot{C}:N.NH.C_6H_5\end{matrix} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

in eine Verb., F. 178°, gespalten, welche sich als *Phenylhydrazonessigsäureamid*, $HC(N_2HC_6H_5)CO.NH_2$, erweist; dieselbe reduziert Fehling'sche Lsg. und geht mit KOH in die *Phenylhydrazonessigsäure*, F. 137°, über, welche mit der von Elbers auf anderem Wege erhaltenen Säure identisch ist. Auch der Äthylbenzolazocyanessigester scheint sich in die von Elbers beschriebene Äthylphenylhydrazonessigsäure überführen zu lassen. Demnach kommt dem obigen Kaliumsalz wahrscheinlich die

Formel $\begin{matrix}NC.C:N.NK.C_6H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix}$, d. i. die eines Kaliumsalzes des *Phenylhydrazoncyanessigesters* zu, und die oben beschriebenen Äthyl-, Benzoyl- und Carboxäthylverbb. leiten sich alle von diesem Ester ab. Die diesen Phenylhydrazonverbb. isomeren Benzolazoverbb. aus Benzoylcyanessigester, F. 37—38°, Äthylcyanessigester u. Cyanmalonsäureester durch Einw. von Diazobenzolsalzen zu erhalten, war nicht möglich. Salpetrige Säure verwandelt bei 5° beide Benzolazocyanessigester in ein bei 70° explodierendes Additionsprod., $\begin{matrix}NC.C(N_2HC_6H_5).N_2O_2\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix}$, bei Zimmertemperatur in eine Verb. $C_{11}H_{12}N_4O_4$, F. 178°. Durch Brom wird Kaliumbenzolazocyanessigester in ein Dibromid, F. 166°, verwandelt, aus welchem Dibromanilin, F. 79,5° (NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4) abgespalten werden kann. Durch Zinkstaub und Eg. wird der Benzolazocyanessigester unter Anilinabspaltung reduziert. — Analog entstehen bei Anwendung von Diazo-o-toluolchlorid zwei *o-Toluolazocyanessigester*, die α-Verb. schm. bei 85°, die β-Verb. bei 133°, diese Ester lassen sich zur *o-Toluolazocyanessigsäure (o-Toluolhydrazoncyanessigsäure)*, F. 173°, verseifen; ebenso entstehen *p-Toluolazocessigester* (α-Verb., F. 116—118°, β-Verb., F. 75°), diese Ester sind nicht verseifbar. Ähnlich kann man *m-Xylolazocyanessigester* (α-Verb., F. 74—75°, β-Verb., F. 166°), welche nicht verseifbar sind, und *Pseudocumolazocyanessigester* (α-Verb., F. 100°, β-Verb., F. 136°), welche zur *Pseudocumolazocyanessigsäure*, F. 184°, verseifbar sind, darstellen. Aus salzsaurer Diazobenzoësäure wurde nur eine Verb., der *Carboxylphenylhydrazoncyanessigester*, F. 215°, bei dessen Reduktion Anthranilsäure entsteht, erhalten. — α- und β-Verbb. haben, wie aus einer Molekulargewichtsbestimmung hervorgeht, die gleiche Molekulargröfse. Von den zur Erklärung ihrer Isomerie möglichen Formeln bevorzugt Vf. die des *Benzolazocyanessigesters*, I., u. des *Phenylhydrazoncyanessigesters*, II., so dafs diese Isomerie auf Tautomerie zurückzuführen ist.

I. $\begin{matrix}NC.CH.N:N.C_6H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}NC.C:N.NH.C_6H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix}$

(J. pr. Chem. **49**. 321—54. 17/4. Lab. von E. v. MEYER.) FROMM.

Wilhelm Wislicenus, *Über den Phenyloxalessigester und die Phenylmalonsäure (II. Mitteilung über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate* (vgl. S. 860). Bei Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht nach der für Oxalessigester (LIEBIG's Ann. **246**. 315) gegebenen Vorschrift die Natriumverb. des Phenyloxalessigesters, welche in wss. Lsg. mit Kupferacetat eine Kupferverb., F. 188—189°, liefert und mit verd. H_2SO_4 den *Phenyloxalessigester* als Öl abscheidet. Durch Dest. in vacuo wird dieser Ester in Phenylmalonsäureester, K. 285°, K_{14}. 170 bis 174°, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH.COOC_2H_5\\ CO.COOC_2H_5\end{matrix} = CO + C_6H_5.CH\begin{matrix}<COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

übergeführt. Der Phenylmalonsäureester wird zu *Phenylmalonsäure*, F. 152—153°, verseift, welche beim Schmelzen CO_2 abspaltet und in Phenylessigsäure übergeht. Von den Salzen der Phenylmalonsäure ist das Natriumsalz aus wss. Lsg. durch A. fällbar, das Calciumsalz lufttrocken wasserfrei; das Silbersalz bildet u. Mk. flache Nädelchen, das Kupfersalz krystallisiert mit wahrscheinlich $5H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1091—95. 7/5. [26/4.] Würzburg. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

de Forcrand, *Äthylnatriumacetessigäther*. Vf. hat die Wärmemenge bestimmt, die bei der Aufnahme von W. durch das feste Salz stattfindet. Man hat:

$C_6H_9NaO_3$ fest + H_2O flüssig = $C_6H_9NaO_3.H_2O$ fest . . . +4,19 Cal.

Die Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes bei +12° in 4 l W. beträgt 0,2 Cal. (C. r. **118**. 922—25. [23/4.*].) SACHSSE.

E. Paternò u. **V. Oliveri**, *Polymeres Epichlorhydrin*. Vff. versuchten zunächst, durch Einw. von Fluorwasserstoff auf Äthylenoxyd zu einem fluorierten Alkohol $CH_2F.CH_2OH$ zu gelangen. Äthylenoxyd wird in der That kräftig von der wss. Lsg. von HF absorbiert, aber in viel gröfserer Menge, als der Bildung der obigen Verb. entsprechen würde. Die Schwierigkeit, gröfsere Mengen von Äthylenoxyd zu beschaffen, liefsen Vff. von dieser Verb. absehen, um dafür die Einw. von HF auf Epichlorhydrin zu untersuchen. Die Rk. zwischen beiden Verbb. ist ebenfalls sehr kräftig und geht energisch weiter, auch nachdem man der HF mehr Epichlorhydrin zugesetzt hat, als dem Verhältnis $C_3H_5ClO : HF$ entspricht. Man erhält als Produkt ein Öl, das konsistenter als Glycerin ist, einem stechenden Geruch hat und dieselbe Zus. besitzt wie das Epichlorhydrin, während die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT ein höheres Molekulargewicht ergab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 226—28. [4/3.*].) SACHSSE.

M. Tarugi, *Butylchloral*. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Additionsprodukt von Ammoniak und Butylchloral und durch Einw. von Acetamid auf Butylchloral erhielt SCHIFF Verbb. von derselben Zus. und demselben F. 158°. Auch durch Einw. von Benzoylchlorid auf Butylchloralammoniak oder durch Einw. von Benzamid auf Butylchloral wurden identische Substanzen von dem F. 132° erhalten. Dagegen fand PINNER einige Zeit später für das Butylchloralacetamid und das Butylchloralbenzamid die F. 170°, resp. 150°. Zur Aufklärung dieser Widersprüche unternahm Vf. die folgenden Verss. *Butylchloralacetamid*. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Butylchloralhydrat und Acetamid erhielt Vf. ein Produkt, das sich bei dem Umkrystallisieren aus A. nach seiner Löslichkeit und seiner übrigen Eigenschaften in 2 Prodd. scheiden liefs. Die ersten Fraktionen aus sehr verd. A. schm. bei 158°, die weiteren Fraktionen schm. bei 170°, während die Löslichkeit gleichzeitig abnahm. Beide Substanzen hatten die gleiche Zus., die der des Butylchloralacetamids, $CH_3.C_2HCl_3.CH<^{OH}_{NHC_2H_3O}$, entsprach. Zur Unterscheidung beider isomerer Substanzen bezeichnet Vf. die leichter schmelzbare mit α, die schwerer schmelzbare mit β.

Dieselbe Beobachtung wurde auch mit dem *Butylchloralbenzamid* gemacht. Die eine Verb. (α) schm. bei 135°, die andere (β) bei 146°, beide hatten die Formel $CH_3.C_2HCl_3.CH<^{OH}_{NHCOC_6H_5}$. Zur weiteren Bestätigung stellte Vf. aus Formamid und Butylchloral auch das *Butylchloralformamid* dar. Es wurde eine β-Verb. von dem F. 132° und eine α-Verb., F. 125°, erhalten. Die α-Verb. die löslicher als die β-Verb. war, schied sich zunächst als Öl ab, das dann allmählich krystallinisch erstarrte. Die Zus. beider Verbb. entsprach der Formel $CH_3.C_2HCl_3.CH<^{OH}_{NHCOH}$.

Zur Erklärung dieser Isomerie mufs man die Existenz zweier isomerer Butylchlorale annehmen, die in dem gewöhnlichen Präparate dieses Namens gemischt sind. Vf. schied aus dem Butylchloralacetamid, F. 158° und F. 170°, getrennt das Butylchloralhydrat ab und erhielt zwei Verbb. $CH_3.CHCl.CCl_3.CH(OH)_2$, die sich in jeder Beziehung gleich verhielten und sich nur darin unterschieden, dafs die eine mit Acetamid wieder nur das Butylchloralacetamid, F. 158°, und die andere nur das Butylchloralacetamid, F. 170°, regenerierte. Es bestehen also sicher zwei verschiedene Butylchlorale, deren Isomerie aber so verhüllt ist, dafs sie nur bei der Verb. mit Amiden zum Vorschein kommt. Eine Erklärung dieser Thatsachen ist zur Zeit noch nicht möglich. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 221—36. 15/4. Pisa.) SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **A. L. Bossi**, *Formaldoxim*. SCHOLL hat (**93**. I. 614) *Formaldoxim* nur als Gas und in Lsg. im nicht polymerisierten Zustand, sonst

nur als weiße, amorphe, polymere M. erhalten. Die Vff. erhielten Formaldoxim als farblose, stark lichtbrechende Fl. vom K. 84—85°, indem sie eine warme, frisch bereitete Mischung von Hydroxylamin (das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Natriumcarbonat) und Formaldehyd mit Ä. auszogen und die äth. Lsg. fraktioniert destillierten. Es gelang nicht, die Fl. zu krystallisieren. Beim Abkühlen verwandelt sie sich schnell in ein festes Polymeres, u. auch bei gewöhnlicher Temperatur findet nach längerem Stehen Polymerisierung statt. Die Fl. hat einen nicht definierbaren schwachen Geruch und brennt mit schwach gelber Flamme unter Bildung von Cyanwasserstoff nach der Gleichung: $CH_2NOH = H_2O + HCN$. Die kryoskopische Methode mit Eg. als Lösungsmittel ergab das der Formel $CH_2 : N.OH$ entsprechende Molekulargewicht. Bei Digestion mit k. konz. HCl wird Formaldoxim in Formaldehyd und Hydroxylamin gespalten, beim Erhitzen mit verd. Säuren wird es aber in Ameisensäure und NH_3 zerlegt, indem vorher die Umlagerung in Formamid, $HCONH_2$, erfolgt. Beim Erhitzen mit wss. Alkalilsgg. oder mit Acetylchlorid wird Formaldoxim unter Bildung von Blausäure zerlegt. Mit den Alkalimetallen bildet es unbeständige Derivate, von denen die Natriumverb. CH_2NONa krystallinisch ist, beim Erhitzen unter Wasserverlust explodiert und in Cyannatrium übergeht. Aus Lsgg. der Salze von Silber, Gold, Kupfer und Quecksilber werden beim Erwärmen mit Formaldoxim heftig reduziert. Mit k. wss. Kupfersulfatlsg. giebt es eine dunkelgrüne Lsg., welche rasch Krystalle eines noch nicht näher untersuchten Kupfersalzes absetzt, das spontan Stickoxyd entwickelt. Leitet man trockenes HCl-Gas in eine wasserfreie äth. Lsg. des Formaldoxims, so scheidet sich das Chlorhydrat als amorphe M. aus, die aus einem Gemisch von A. und Ä. in prismatischen, bei 136° schm. Krystallen der Zus. $(CH_2NOH)_3HCl$ erhalten wird. Aus diesem Salz kann reines Formaldoxim leicht gewonnen werden, da es sich in Wasser dissociiert und bei der Dest. der neutralisierten Lsg. Formaldoxim giebt. Beim Erwärmen mit Anilin wird das Salz gelöst, und durch Dest. kann das Formaldoxim wiedergewonnen werden. Ein entsprechendes krystallinisches Bromhydrat, $(CH_2NOH)_3HBr$, F. 120°, und ein Jodhydrat können dargestellt werden. Durch spontane Verdampfung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid mit einer äther. Lsg. von Formaldoxim wird ein beständiges krystallinisches Acetformaldoxim, $CH_2NO(CH_2CO)$, F. 133°, erhalten, dessen Molekulargewicht in einer Eg.-Lsg. der Formel $[CH_2NO(CH_2CO)]_2$ entspricht. Ein krystallinisches, bei 168,5° schm. beständiges Benzoylderivat des Formaldoxims wurde gleichfalls bereitet. — Die Unters. wird fortgesetzt. (London Chem. Soc. [15] 2; Chem. News **69**. 199—200. 27/4.) BODLÄNDER.

F. Anderlini, *Einwirkung des Äthylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren.* Beide Substanzen geben zunächst ein Additionsprodukt, das dann unter Verlust von H_2O sich kondensiert. Vf. beschreibt folgende Verbb.: Äthylendiamin und Maleïnsäureanhydrid. Diese wasserfreie Base und das Anhydrid werden in molekularem Verhältnis in Benzollsg. zusammengebracht, wobei sich ein weißer Nd. des Additionsproduktes $C_4H_2O_3.C_2H_4(NH_2)_2$ bildet. Äthylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid. Das Additionsprodukt entsteht auf dieselbe Weise wie oben. Es verliert im Vakuum über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, und man erhält dann bei der Analyse eines solchen Produktes Zahlen, die zwischen denen für das Additionsprodukt, $C_4H_4O_3.C_2H_4(NH_2)_2$, und denen für das Kondensationsprodukt, *Succinyläthylendiamid*, $C_4H_4O_2.(HN)_2C_2H_4$, liegen. Schneller erhält man diese Substanz, wenn man das Additionsprodukt in der Benzollsg., in der es sich gebildet hat, oder in absolutem A. kocht.

Äthylendiamin und Phtalsäureanhydrid. Das Additionsprodukt bildet sich in derselben Weise wie in den vorigen Fällen. Es verliert wie das Succinylprodukt schon im Vakuum langsam W. und verwandelt sich in das erste Kondensa-

sationsprod., *Phtalyläthylendiamid*, $C_6H_4(CO)_2.(HN)_2C_2H_4$. Durch stärkeres Erwärmen erhält man als weiteres Produkt das *Diphtalyläthylendiamid*, $[C_6H_4(CO)_2]_2.N_2C_2H_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 257—61. [4/3.*].) SACHSSE.

F. Anderlini, *Einwirkung von Äthylendiamin auf Dicarbonsäuren.* Die nachfolgend beschriebenen Verbb. wurden durch Mischung molekularer Mengen der Säuren mit Äthylendiamin in alkoh. Lsg. erhalten. Hierbei bilden sich in allen Fällen unter Wärmeentwickelung Ndd. *Äthylendiaminsuccinat*, $C_2H_4(CO_2H)_2(H_2N)_2C_2H_4$, schon von MASON dargestellt, beim Schmelzen der Verb. tritt Zers. ein, woraus sich die Differenz in dem Befunde der F. zwischen MASON und dem Vf. erklärt. — *Äthylendiaminmalat*, $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2.(NH_2)_2C_2H_4$, schm. unter Zers. bei 198°. — *Äthylendiaminfumarat*, $C_2H_2(CO_2H)_2.(H_2N)_2C_2H_4$, krystallinisches Pulver, F. 210°, unter Zers. — *Äthylendiaminmalat*, $C_2H_2(CO_2H)_2(NH_2)_2C_2H_4$, krystallinisch. — *Äthylendiaminphtalat*, $C_6H_4(CO_2H)_2(NH_2)_2C_2H_4$, weißes, krystallinisches Pulver. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 293—96. [18/3.].) SACHSSE.

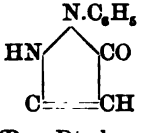
J. E. Marsh, *Ein Sulfat vom Oxamid.* Oxamid löst sich in konz. H_2SO_4, ohne Veränderung zu erleiden, u. wird bei der Verdünnung mit W. ausgefällt. Während Oxalsäure beim Erhitzen mit H_2SO_4 sich schon bei 100° heftig zers., kann die Lsg. des Oxamids auf 140° erwärmt werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Beim Erwärmen von 2,5 g Oxamid mit 10 ccm H_2SO_4 auf dem Wasserbade und nachherige Abkühlung der entstandenen Lsg. bildeten sich Krystalle des *Disulfats von Oxamid* der Zus. $(CONH_2.H_2SO_4)_2$. Die Krystalle werden durch Lösungsmittel schnell zers. und von HNO_3 ohne Ausfällung von Oxamid aufgenommen; die Lsg. zers. sich nach wenigen Minuten sehr heftig. Auch *Oxamsäure* löst sich in konz. H_2SO_4, und die Lsg. scheidet bei der Abkühlung Krystalle aus. W. bewirkt keine Fällung in dieser Lsg. *Oxamsäureäthyläther*, $CO(NH_2)CO_2C_2H_5$, wird durch Auflösung in konz. H_2SO_4 vollständig hydrolysiert, und bei Neutralisation der Fl. mit Bariumcarbonat erhält man Bariumoxamat, $(NH_2C_2O_3)_2Ba + 3H_2O$. (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 200. 27/4.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin jun., *Derivate des Tetramethylens.* FREUND und GUDEMAN haben (**88**. 1329) vergeblich versucht, *Tetramethylenamin*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH.NH_2\end{matrix}$, aus dem Amid der Tetramethylencarbonsäure, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2.CH.CO.NH_2\end{matrix}$, durch die Einw. von Brom und Ätzkali darzustellen. Wendet man aber statt des von jenen Autoren benutzten unreinen, bei 138° schm. Präparates die reine, aus Ä. umkrystallisierte, bei 153° schm. Substanz an, so vollzieht sich die Rk. glatt. Tetramethylenamin ist ein farbloses Öl vom K. 82°, welches einen starken laugenhaften Geruch, ähnlich wie Amylamin, besitzt; es mischt sich unter Wärmeentwicklung mit W. und absorbiert begierig CO_2. Das Chlorhydrat krystallisiert aus A. in langen prismatischen Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_4H_9NHCl)_2PtCl_4$, bildet glänzende, orangefarbene Oktaeder. Durch Behandlung mit Silbernitrit wird das Chlorhydrat in *Hydroxytetramethylen*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH.OH\end{matrix}$, ein farbloses Öl vom K. 123°, verwandelt; dieses läßt sich durch Digestion mit rauchender HBr in ein schweres Öl überführen, welches leicht in zwei bei 105° u. bei 147° sd. Substanzen zerlegt wird. Die erstere ist *Bromtetramethylen*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CHBr\end{matrix}$, die letztere ein Dibrombutan der Formel $C_4H_8Br_2$, das mit keinem der bekannten Isomeren identisch ist. Es ergiebt sich hieraus, daß, ebenso wie der Trimethylenring, auch der Tetramethylenring unter bestimmten Bedingungen durch HBr aufgespalten wird. (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 202. 27/4.) BODLÄNDER.

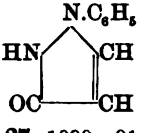
C. Stöhr, *Über Pyrazine.* (III. Abhandlung.) Vf. polemisiert gegen die Bemerkungen von L. WOLFF (**93**. II. 819). Das *Pyrazin* gewinnt Vf. neuerdings aus Dimethylpyrazin durch Oxydation des letzteren zu 2,5-Pyrazindicarbonsäure und Abspaltung der Carboxylgruppen durch Eisessig. Reines Pyrazin zeigt nach Vf. K. 120° und F. 47° (WOLFF giebt 115°, bezw. 55° an). *Methylpyrazin*, K. 136—137°, hat D_0^4. 1,0441. Das Quecksilbersalz des Pyrazins ist swl. in salzsäurehaltigem W., das Pikrat schm. bei 156°, das Jodmethylat ist sll. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä. und Bzl. und geht mit AgCl in ein Chlormethylat über. (J. pr. Chem. **49**. 392 bis 403. 17/4. [März.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

S. Ruhemann u. **R. S. Morrell**, *Zur Konstitution der Phenylpyrazolone.* Das von Vff. beschriebene *Phenylpyrazolon*, F. 118°, welches mittels Phenylhydrazin aus Dicarboxyglutakonsäureester entsteht, kann seiner Darstellung zufolge nur die Formeln I. und II. besitzen u. entspricht daher weder der Konstitution, welche STOLZ (S. 581), noch der, welche von ROTHENBURG (S. 894) demselben erteilen.

I.



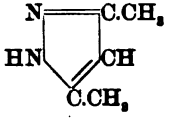
II.



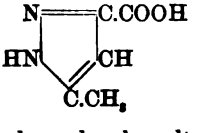
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1090—91. 7/5. [19/4.] Cambridge. Gonville and Caius College.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *(3.5)-Dimethylpyrazol.* Aus Acetylaceton und Hydrazinhydrat entsteht *(3.5)-Dimethylpyrazol* (I.), F. 105—108°, K. gegen 220°, dessen Chloroplatinat sich bei 180° zers. Mit berechneter Menge Kaliumpermanganat geht das Dimethylpyrazol in *5-Methylpyrazol-3-carbonsäure* (II.) über, die sich bei 236—238° zersetzt, höher erhitzt, in Methylpyrazol übergeht, ein wasserhaltiges Calciumsalz und ein wasserfreies Silbersalz bildet. Bei Anwendung der doppelten Menge Kaliumpermanganat entsteht *Pyrazol-3.5-carbonsäure*, die ihr Krystallwasser bei 110°, schneller bei 120—125° verliert, und deren Dimethylester bei 150—151° schmilzt. Vf. findet demnach die Angaben BUCHNER's bestätigt und die MARCHETTI's widerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1097—98. 7/5. 14/4.) FROMM.

I.

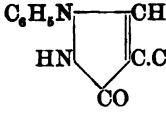


II.



R. v. Rothenburg, *Bemerkung zur Abhandlung: Über isomere (n)-Phenylpyrazolone* (vgl. S. 894). Da nach RUHEMANN und MORRELL bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dicarboxyglutakonsäureester Phenylpyrazoloncarbonsäureester neben Malonsäureester entsteht, so nimmt Vf. an, dafs zunächst ein Phenylhydrazid, $C_6H_5NH.NH.CO$ / $C_2H_5O_2C$ >$CH.CH:C(COOC_2H_5)_2$, intermediär entsteht, welches unter Addition von W. Malonsäureester abspaltet:

$$C_6H_5NH.NH.CO \\ C_2H_5CO_2 > C.CHO + H_2C(COOC_2H_5)_2$$



und dann unter Austritt von Wasser in *2-Phenylisopyrazolon-4-carbonsäureester* und nicht, wie früher angenommen wurde, in den 3-Carbonsäureester übergeht. Durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 entsteht *2-Phenylisopyrazolon.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1099—1100. 7/5. [23/4.].) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Pyrazolon aus β-Aldoximessigsäure.* β-Aldoximessigsäure wird durch Hydrazinhydrat bei 50—60° in das Hydroxylaminsalz des Pyrazolons

übergeführt. Daſs die Hydrazogruppe hierbei die Oximidogruppe verdrängt, wird durch die Abspaltung des Hydroxylamins selbst, welches als Acetoxim isoliert wurde, nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1098—99. 7/5. [14/4.].) FROMM.

G. Pellizzari und **G. Cuneo**, *Amidoguanidin und seine Alkylderivate.* PELLIZZARI hat (**91**. I. 659) das Anilguanidin beschrieben, das erste Derivat einer damals noch unbekannten Base des *Amidoguanidins*, die später (**92**. II. 402) von THIELE durch Reduktion des Nitroguanidins dargestellt wurde. Vff. haben nun das Amidoguanidin ebenfalls, und zwar durch Einw. von Cyanamid auf Hydrazin dargestellt:

$$CN.NH_2 + NH_2.NH_2 = CNHNH_2 : NH.NH_2.$$

Man erhält bei Anwendung des Hydroxylaminchlorhydrats zu dieser Rk. das Amidoguanidinchlorhydrat, $CN_4H_6.HCl$, das alle Eigenschaften des von THIELE beschriebenen Chlorhydrats hat. Um die Identität ihres Amidoguanidins mit dem Amidoguanidin von THIELE sicher zu stellen, haben die Vff. ferner die folgenden Verbb. dargestellt und in bezug auf den F. mit den entsprechenden Verbb. des Amidoguanidins aus Nitroguanidin verglichen:

	aus Nitroguanidin	aus Cyanamid
Chlorhydrat des Amidoguanidins	163°	162°
Nitrat des Amidoguanidins	144°	144°
Pikrat des Amidoguanidins	181°	181°
Nitrat des Benzalamidoguanidins	158°	158°.

Von monosubstituierten Amidoguanidinen, die sich dem früher beschriebenen Anilguanidin anschlieſsen, haben Vff. folgende dargestellt. *o-Tolylamidoguanidin*, $C.NHNHC_7H_7 : NH.NH_2$, durch Einw. von Cyanamid auf o-Tolylhydrazinchlorhydrat erhält man das Chlorhydrat der neuen Base in groſsen glänzenden Prismen, die bei 212° schm. Aus diesem Chlorhydrat stellten Vff. ferner das Nitrat, Chloroplatinat u. Pikrat dar. In derselben Weise, wie die o-Verb., wurden auch Salze von *p-Tolylamidoguanidin*, *α-Naphtylamidoguanidin*, $C.NHNHC_{10}H_7 : NH.NH_2$, und *β-Naphtylamidoguanidin* dargestellt. Die freien Basen konnten nicht erhalten werden, weil sie sich bei ihrer Abscheidung schnell verändern.

Bei Einw. von Cyanamid auf zweifach substituierte Hydrazine entstehen disubstituierte Amidoguanidine, die, je nachdem das angewandte Hydrazin symmetrisch oder asymmetrisch substituiert ist, verschiedene Konstitution haben werden, da entweder die erste oder die zweite der beiden folgenden Gleichungen eintreten wird:

$$CN.NH_2 + NH_2.NR_2 = C.NHNR_2 : NH.NH_2,$$
$$CN.NH_2 + NHR.NHR = C.NR.NHR : NH.NH_2.$$

Vff. haben bei Einwirkung von unsymmetrischem Äthylphenylhydrazin, nach der Methode von PHILIPS (**87**. 1350) dargestellt, auf Cyanamid das *Äthylphenylamidoguanidin*, $C.NHNC_6H_5C_2H_5 : NH.NH_2$, und bei Einw. von Hydrazomethylphenyl, $NHCH_2.NHC_6H_5$, das *Phenylamidomethylguanidin*, $C.NCH_2NHC_6H_5 : NH.NH_2$, bez. deren Salze erhalten. (L'Orosi **17**. 73—89. März.) SACHSSE.

J. W. Brühl, *Neue Beiträge zur Frage nach der Konstitution des Benzols.* Durch die Unters. der Hydrierungsprodukte des Benzols ist von BAEYER (**92**. II. 166—68) zu der Annahme geführt worden, daſs der Benzolkern in zwei tautomeren Zuständen existieren kann, indem z. B. das Phloroglucin ein Abkömmling des KEKULÉ'schen Benzolkerns ist, die Phtalsäure u. Benzoësäure als Derivate eines Sechsringes nach der Diagonalformel von CLAUS aufzufassen sind. Diesen Ansichten tritt STOHMANN (S. 6) aus thermochemischen Gründen bei. Der Vf. hat den *Vorgang der Hydrierung des Benzols volumetrisch und spektrometrisch* verfolgt und stellt die physikalischen Konstanten der untersuchten KW-stoffe in folgender Tabelle zusammen:

		Molekulargewicht P	Dichte D^{20}_4	Brechungsindex bei 20° n_α	Mol.-Vol. bei 20° $\frac{P}{D}$	Spez. Refrakt. $\frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)D} = \mathfrak{R}_\alpha$	Molekularrefraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{D} = \mathfrak{M}$ $\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{\alpha\varepsilon}$
Benzol	C_6H_6	78	0,8799	1,4967	88,65	0,3324	25,93	26,13
Dihydrobenzol	C_6H_8	80	0,8478	1,4699	94,36	0,3291	26,33	26,51
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	82	0,8102	1,4435	101,21	0,3277	26,87	27,01
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	84	0,790	1,426	107,2	0,3255	27,56	27,66
Hexan	C_6H_{14}	86	0,6603	1,3734	130,25	0,3454	29,70	29,84
Hexylen	C_6H_{12}	84	0,6825	1,3939	123,08	0,3506	29,45	29,61
Diallyl	C_6H_{10}	82	0,6880	1,3981	119,18	0,3509	28,77	28,96
Dipropargyl	C_6H_6	78	0,8049	1,4402	96,91	0,3278	25.57	25,74

Das Verhalten aller hier zusammengestellten physikalischen Konstanten zeigt an zwei Stellen und nur an diesen eine plötzliche Diskontinuität, einmal beim Übergang vom Hexahydrobenzol zum Hexan, also bei der Zerreifsung des Ringes, und sodann beim Übergang von Diallyl in Dipropargyl, d. h. beim Übergang aller Äthylenbindungen in Acetylenbindungen. Dagegen ergiebt die Abspaltung von Wasserstoff sowohl bei den cyklischen, wie bei den kettenförmigen Gebilden immer eine gleichmäfsige, niemals eine anormale Änderung, und eine Umwälzung in der Molekularstruktur läfst sich namentlich auch bei dem Übergang von Dihydrobenzol in Benzol nicht erkennen. Demgemäfs mufs auch die Konstitutionsänderung in der cyklischen wie in der aliphatischen Reihe bei der Hydrierung eine ganz gleichmäfsige sein, und es mufs demnach das Benzol, wenn Di- und Tetrahydrobenzol zwei u. eine Äthylenbindung enthalten, deren drei besitzen. Zu demselben Ergebnis, dafs die KEKULÉ'sche Benzolformel die einzig anwendbare ist, führt auch die Zusammenstellung der beobachteten Molekularrefraktion und -dispersion mit der aus der Zus. berechneten. Die Ansicht, dafs der Benzolkern in zwei tautomeren Zuständen existieren könne, wird also durch das spektrometrische Verhalten widerlegt.

Als wichtigsten Grund für die Annahme, dafs in gewissen Derivaten der Benzolkern eine der Diagonalformel entsprechende Struktur besitze, sieht es BAEYER an, dafs die $\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure bei der Oxydation Benzoësäure und CO_2 gebe, die isomeren Hydrophtalsäuren teils dieselben Prodd., teils Phtalsäure, während die der $\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure analoge $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäure nicht Benzoësäure, sondern Terephtalsäure giebt, und eine isomere Dihydroterephtalsäure $\Delta^{2.5}$ wieder Benzoësäure liefert. Die KEKULÉ'sche Formel könne nach BAEYER diese Oxydationsvorgänge nicht erklären, sondern nur die von CLAUS. Eine Erklärung dieser Erscheinung läfst sich aber in einer von den Ansichten über die Konstitution dieser Verbb. unabhängigen Weise geben, wenn man die isomeren Dihydrophtalsäuren u. die isomeren Dihydroterephtalsäuren nur nach ihrer Stabilität ordnet. Es zeigt sich dann, dafs die labilsten Dihydrosäuren in beiden Reihen am leichtesten oxydierbar sind u. am leichtesten unter CO_2-Abspaltung Benzoësäure liefern, dafs aber die stabilsten am schwersten, und zwar zu Dicarbonsäuren oxydiert werden. Die labilsten Gebilde werden durch jede Art chemischer Einwirkung am leichtesten erschüttert u. werfen am leichtesten CO_2 ab; die Kenntnis der Konstitution der Oxydationsprodukte ist zur Deutung des Oxydationsvorganges entbehrlich. — Was STOHMANN zu der Ansicht führte, dafs im Benzolkern nicht drei Doppelbindungen vorhanden sein können, war die Thatsache, dafs beim Übergang von den Hexahydro- zu den Tetrahydro- u.

Dihydroverbb. der Terephtal- und der Phtalsäure, sowie des Benzols eine gleichartige und kontinuierliche Änderung der Wärmewerte stattfinde, dafs aber bei der Bildung des intakten Benzolkerns aus dem Dihydroprod. in allen Fällen eine sprungweise u. diskontinuierliche Änderung der Wärmewerte erfolgt. Dieser Unterschied gegenüber dem kontinuierlichen Verhalten der Verbb. in volumetrischer u. spektrometrischer Hinsicht findet darin seine Erklärung, dafs das volumetrische und spektrometrische Verhalten zunächst und vorzugsweise von der Art der vorhandenen Bindungen und nur untergeordnet von der näheren Beschaffenheit dieser Bindungen, ihrer Festigkeit und ihrer relativen Stellung zu bestimmten Atomgruppen abhängig ist, während in thermochemischer Hinsicht Festigkeit der Bindungen, Spannungen und andere konstitutive Einflüsse von grofser Bedeutung sind. Daher kommt es, dafs einfache Kohlenstoffverkettungen sich thermochemisch unter Umständen mehr von einander unterscheiden können, als von äthylenischen, und dafs auch äthylenische Bindungen von einander grofse Unterschiede aufweisen. Beim Übergang von labilen in stabile Formen läfst sich — was schon a priori wahrscheinlich ist — eine Abnahme der Wärmeenergie aus den Angaben von STOHMANN erkennen. Dies gilt namentlich auch für die isomeren Dihydrosäuren, bei welchen der Unterschied zwischen der labilsten und stabilsten isomeren Verb. fast 10 Cal. beträgt. Der Übergang von Tetra- in Dihydroverbb. bewirkt einen durchschnittlichen Energieverlust von 45 Cal., der von Dihydroverbb. in Benzolkörper einen solchen von 68 Cal., so dafs also die Differenz von 23 Cal. den Sprung bedeutet, der beim Übergang der hydrierten Verbb. in Benzolkörper stattfindet. Das Benzol zeigt aber im Vergleich auch mit den stabilsten Hydroverbb. eine so grofse Stabilität, dafs man annehmen kann, dafs alle drei Äthylenbindungen desselben bei Übergang aus den Hydroverbb. in Benzolkörper eine Konsolidierung erfahren haben; dafs einer solchen Konsolidierung von drei Äthylenbindungen ein Energieverlust von 23 Cal. entspricht, kann nicht Wunder nehmen, wenn die Verschiebung einer einzigen Äthylenbindung aus der $\beta\gamma$- in die $\alpha\beta$-Stellung zu einer Phenylverb. (Allyl- und Propenylbenzolderivate) schon einen Energieaufwand von ca. 10 Cal. erfordert. Gerade das thermochemische Verhalten der aromatischen Körper giebt zusammen mit der grofsen Trägheit und Beständigkeit derselben im Vergleich mit den hydrobenzolischen und olefinischen Verbb. der Auffassung von KEKULÉ eine vorzügliche Stütze. Indessen giebt auch die KEKULÉ'sche Formel nur ein unvollkommenes Bild des Verhaltens der Benzolderivate; eine bessere Anschauung kann nur die *räumliche Betrachtung* der Benzolmoleküls geben. Die Summe aller bis jetzt bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Benzolderivate wird am besten durch das von SACHSE (**88.** 1332; **90.** II. 90; **92.** II. 825; **93.** I. 769) angegebene Modell veranschaulicht, als dessen Projektion die KEKULÉ'sche Formel aufzufassen ist. Ein desmotropisches Gebilde ist der Benzolkern jedenfalls nicht. (J. pr. Chem. **49.** 201—295; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 1065 bis 1083. Heidelberg 7/5.) BODLÄNDER.

R. Otto, *Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Natur des Lösungsmittels.* Benzolsulfonchlorid wird durch H_2S reduziert leicht in A., weniger leicht in Ä., fast gar nicht in Methylalkohol, überhaupt nicht ohne Lösungsmittel, in Bzl. und Essigsäure. In Ä. werden durch H_2S bei Ggw. von W. reduziert die Chloride der p-Toluolsulfosäure, α- und β-Naphtalinsulfosäuren, Benzol-m-disulfosäure u. der m-Monosulfosäure des Sulfobenzids. In A. wurden so reduziert die Chloride der p-Brombenzolsulfosäure u. der Disulfosäure des Sulfobenzids. In Bzl. wird p-Toluolsulfonchlorid nicht reduziert. Benzoldisulfoxyd wird von H_2S reduziert für sich in absol. Methylalkohol, in A., nicht in Bzl.; Benzolsulfinsäureäther für sich, die Säure selbst in A., absol. Methylalkohol und in W., β-Naphtalinsulfinsäure wird reduziert

in Methylalkohol, Chlf., schwer in Benzol. Nicht reduzierbar sind auf diese Weise Sulfone, p-Toluolsulfosäure und Benzolsulfonsäureäther. (J. pr. Chem. **49**. 378—91. 17/4. Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharmaz. Chemie d. Techn. Hochsch.) FROMM.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Hydrogenisation des Normalpropylbenzols und das Pentabrompropylbenzol.* Die Hydrogenisation des *Normalpropylbenzols* (K. 157°) wird durch 24-stündiges Erwärmen desselben mit HJ (D. über 2) im zugeschmolzenen Rohre auf 270—280° bewirkt. — Die frische, bei 140—142° sd. Fraktion des resultierenden Produktes erwies sich als der KW-stoff C_9H_{18}, D^0_0. 0,7819, D^{20}_0. 0,7671.

Pentabrompropylbenzol. Normalpropylbenzol wird tropfenweise zu Br bei Ggw. von $AlBr_3$ gegeben. Das aus h. Bzl. umkrystallisierte Produkt besteht aus $C_9Br_5H_7$, F. 96—97°, zll. in Bzl. und Ä., zwl. in k. A., viel leichter l. in h. A., krystallisiert aus h. Lsg. in kleinen Nadeln, kann aber bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels auch in monoklinen Prismen erhalten werden. — Bei Behandlung des KW.-stoffes C_9H_{18} mit Br bei Ggw. von $AlBr_3$ werden in geringer Menge Krystalle erhalten, die nach der ziemlich umständlichen Reinigung vom umgebenden Harz und umkrystallisiert aus h. Ä. feine zarte Nadeln von der Zus. $C_9H_8Br_8$ bilden; ll. in C_6H_6 und Ä., fast unl. in k. A., etwas leichter l. in h. A., schm. unter partieller Verflüchtigung bei 239°. Vorliegender Körper ist dem *Tribrompseudocumol* sehr ähnlich, und würde die Ggw. von *Hexahydropseudocumol* im vorliegenden KW.-stoff auf die Einw. frei gewordenen Jods auf Propylbenzol zurückzuführen sein. — Das Hauptprodukt der Bromierung, erwähntes zähes Harz, bestand wahrscheinlich aus einem weniger als 5-fach substituierten Brompropylbenzol. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **26**. 41—45. [3/2.*] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

C. Paal und **H. Senninger**, *Über einige Derivate des o-Amidobenzylalkohols.* Das saure Oxalat des o-Amidobenzylalkohols schm. bei 130°, das Pikrat bei 110°; bei der Reduktion mit Na in A. entsteht o-Toluidin. Durch salpetrige Säure wird der o-Amidobenzylalkohol in der Wärme in *o-Oxybenzylalkohol* (Saligenin), F. 82°, in der Kälte bei Ggw. von H_2SO_4 in saures o-Diazobenzylalkoholsulfat, welches bei ca. 50° verpufft, übergeführt. Die Diazoverb. paart sich mit Resorcin zu einem Resorcin-o-azobenzylalkohol, rotbrauner Farbstoff, F. 170°, analog mit α-Naphtol zu α-Naphtol-o-azobenzylalkohol, F. 182°, und mit β-Naphtol zu β-Naphtol-o-azobenzylalkohol, F. 185°. Mit Epichlorhydrin paart sich der o-Amidobenzylalkohol zu einem Additionsprod., F. 95°; das letztere ist jedoch kein Chlorhydrat, sondern es kommt demselben entweder die Formel eines γ-Chlor-β-oxypropyl-o-amidobenzylalkohols, I., oder eines β-Chlor-β'-oxyisopropyl-o-amidobenzylalkohols, II., zu:

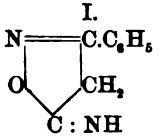
I. $CH_2Cl.CHOH.CH_2.NH.C_6H_4.CHOH$

II. $\begin{matrix}ClH_2C\\HOH_2C\end{matrix}>CH.NH.C_6H_4.CH_2OH$

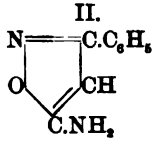
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1084—87. 7/5. [16/4.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Cyanacetophenon und Hydroxylamin.* Aus diesen Substanzen entsteht nach OBRÉGIA eine Verb. $C_9H_8N_2O$, unl. in Alkalien und NH_3, welche durch verd. Säuren in Cyanacetophenon und 3-Phenyloxazolon übergeht. Die von OBRÉGIA (**92**. I. 162) für die Verb. in Anspruch genommene Konstitution kann derselben nicht zukommen, weil die Pyrazolone ll. in Alkalien und NH_3, gegen konz. HCl beständig sind, und weil die Eigenschaften nicht mit denen des vom Vf. studierten *3-Phenylpyrazolons* (Ber. **26**. 408) übereinstimmen. Vf. nimmt für die Verb. $C_9H_8N_2O$ die tautomeren Formeln des *3-Phenyl-3-imidooxazolins* (I.)

I.



II.



oder des *3-Phenyl-5-amidooxazols* (II.) an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1095—96. 7/5. [19/3.].) FROMM.

G. Ampola, *Verbindung der Prikrinsäure mit Anethol.* Die Verb., die aus einer alkoh. Mischung äquimolekularer Mengen beider Bestandteile in karminroten Krystallen herauskrystallisiert, hat die Formel $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_6H_4.OCH_3.C_3H_5$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 338—39. [1/4.*].) SACHSSE.

Edward Divers u. **Tamemasa Haga**, *Oximidosulfonate und Sulfazotate.* Das von FRÉMY entdeckte neutrale Sulfacetat ist, wie RASCHIG gezeigt hat, ein Hydroxylamindisulfonat oder Oximidosulfonat. Da, wie auch FRÉMY angiebt, das neutrale Sulfazotat leicht in dessen basisches Sulfazotat übergeht, und dieses aus jenem erhalten werden kann, fassen die Vff. diese Salze als Salze derselben dreiwertigen Säure, der *Oximidosulfosäure*, auf, die dreibasisch ist, und deren drei bekannte Salze folgende Formeln besitzen:

$KON(SO_3K)_2$	$HON(SO_3K)_2$	$HON(SO_3K)_2.KON(SO_3K_2)$
RASCHIG's Salz	FRÉMY's neutrales Salz	FRÉMY's basisches Salz.

Die Vff. haben drei Natriumsalze erhalten, $Na_2NS_2O_7$, $Na_2HNS_2O_7$ u. $Na_2HNS_2O_7$. $2Na_2NS_2O_7$, von denen das letzte nicht dem Kaliumdoppelsalz entspricht. Aufserdem wurden dargestellt und analysiert das Bariumsalz, $Ba_3(NS_2O_7)_2$, das basische Bleisalz, $(HOPb)_3NS_2O_7$, und eine grofse Reihe von Doppelsalzen mehrerer Metalle, die Na, K, H, Ba und Pb enthielten. Aufserdem wurden Strontiumnatrium-, Strontiumkalium-, Calcium- und Ammoniumsalze und Verbb. von Dikaliumoximidosulfonat mit Kaliumnitrat und mit Natriumchlorid dargestellt.

Die neutralen oder $^2/_5$normalen Alkalisalze, nämlich Dikalium- und Dinatriumoximidosulfonat, werden durch Hydrolyse leicht in Oxyamidosulfonat und Sulfat verwandelt. Die entsprechenden Salze des Kupfers, Zinks und anderer Metalle können nur in Lsg. erhalten werden. Aus den Alkalisalzen lassen sie sich durch Umsetzung nicht bereiten, vielmehr krystallisieren aus einer mit Kupfersulfat versetzten Lsg. von Dikaliumoximidosulfonat beim Eindampfen die angewandten Salze unverändert aus. Dagegen lassen sich Lsgg. der Salze des Kupfers und anderer Schwermetalle durch Umsetzung der Sulfate mit den Blei- oder Bariumsalzen bereiten. Ammoniumoximidosulfonate werden aus denselben Salzen durch Umsetzung mit Ammoniumcarbonat gewonnen. — Normale Kupfer-, Mangan-, Zink- u. einige andere Oximidosulfonate sind auch in der Lsg. nicht existenzfähig, sondern zerfallen, wo sie entstehen, sofort in $^2/_3$normales Salz und die Hydroxyde. Chlorbarium und Bleiacetat bilden normale Salze und fällen dieselben aus den Lsgg. von $^5/_6$-Normalkaliumsalz, während das Dikaliumsalz in der Lsg. zurückbleibt und daraus durch Krystallisation gewonnen werden kann. Es geht hieraus sicher hervor, dafs die neutralen und basischen Sulfazotate Salze derselben Säure sind.

Zur Darstellung von Oximidosulfonaten, die eine wichtige Quelle von Hydroxylamin u. von Hyponitriten sein können, eignet sich am besten das FRÉMY'sche Verf., welches unter geeigneten Umständen 95—97% der theoretischen Ausbeute liefert. Man leitet SO_2 in eine lebhaft geschüttelte, durch eine Kältemischung gekühlte Lsg. von gleichen Molekülen Kaliumnitrit und Ätzkali oder Kaliumnitrit und saurem Carbonat, bis Lackmuspapier gerötet wird, und dekantiert von den ausgeschiedenen Krystallen. Das Dinatriumsalz wird auf dieselbe Weise bereitet; da es aber sll. ist, mufs man es durch Eindampfen zur Krystallisation bringen. Es krystallisiert sehr gut, ist ein wasserfreies Salz und läfst sich besser aufbewahren als das Kaliumsalz. Da es sich aus der Lsg. nicht sofort nach der Entstehung ausscheidet, wird etwa $^1/_{10}$ des Salzes durch das Schwefeldioxyd in Nitrilsulfonat verwandelt, und man mufs dem Rechnung tragen, indem man einen angemessenen Überschufs von Ätznatron

oder saurem Carbonat über das Verhältnis $NaNO_2 + NaOH + SO_2$ anwendet. Nach beendeter Einleitung des Schwefeldioxyds muſs man das Nitrilsulfonat durch Hydrolyse in Imidosulfonat überführen, weil durch die Ggw. des ersteren Oximidosulfonat zerstört wird. — Man kann auch das Natriumoximidosulfonat, besser aber das Kaliumsalz durch die Einw. von Metasulfiten auf Nitrite herstellen und erhält dabei von dem Kaliumsalz 60% der theoretischen Ausbeute. Man muſs bei der Darst. niedrige Temperatur herrschen lassen und etwas mehr als 3 Moleküle Kaliummetasulfit auf 2 Moleküle Kaliumnitrit anwenden. Die gemischten Lagg. läſst man einige Zeit in der Kälte stehen und dekantiert die Mutterlauge von den Krystallen in der Kälte ab. Da das Salz mit Nitrilsulfonat verunreinigt ist, muſs es gewaschen und umkrystallisiert werden. Zur Darst. einer Lsg. des Dinatriumsalzes mischt man 1 Molekül Natriumnitrit mit 2 Molekülen Metasulfit. Es bildet sich viel Nitrilsulfonat und normales Sulfit, u. von diesen kann das Natriumoximidosulfat nicht getrennt werden.

Alle Alkalioximidosulfonate sind unbeständig auſser in Abwesenheit von W. Die alkal. reagierenden Salze erleiden eine teilweise Rückverwandlung in Nitrit und Sulfit und, wenn durch die Rk.:

$$2Na_2NS_2O_7 + H_2O = NaNO_2 + Na_2SO_3 + NaHSO_3 + Na_2HNS_2O_7$$

die Lsg. sauer wird, fängt die Hydrolyse an und beendet die Zers. Die neutralen oder schwach sauer reagierenden Salze unterliegen sehr schnell der Hydrolyse. Die Rückverwandlung von Oximidosulfonat in Nitrit und Sulfit ist bisher der Beobachtung entgangen; sie wird in Ggw. einer konz. Lsg. von Ätzkali sehr beschleunigt, besonders in der Wärme, und erfolgt nach der Gleichung:

$$K_2NS_2O_7 + 2KOH = KNO_2 + 2K_2SO_3 + H_2O.$$

Trockene Alkalioximidosulfonate nehmen oberhalb 100° an der Luft infolge Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit an Gewicht zu. Oximidosulfonate zersetzen sich beim Erhitzen plötzlich, und zwar das normale Natriumsalz bei etwas über 180° nach der Gleichung:

$$2Na_2NS_2O_7 = 3Na_2SO_4 + SO_2 + N_2$$

und das Dinatriumsalz bei 170° teilweise nach der ersten, teilweise nach der zweiten der folgenden Gleichungen:

$$2Na_2HNS_2O_7 = Na_2SO_4 + 2NaHSO_4 + SO_2 + N_2,$$
$$8Na_2HNS_2O_7 = 3Na_2SO_4 + 5Na_2S_2O_7 + (NH_4)_2S_2O_7 + SO_2 + 3N_2.$$

Das normale Bleisalz erleidet beim Erhitzen Rückverwandlung in basisches Bleinitrit, Bleisulfit und W.:

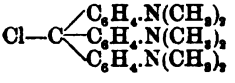
$$(HOPb)_2NS_2O_7 = (HOPb)NO_2 + 2PbSO_3 + H_2O.$$

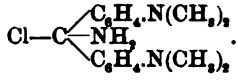
(London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 201—2. 27/4.) Bodländer.

E. Giustiniani, *Weinsäure- und Citronensäurederivate des Benzylamins. Benzyltartrimid*, $[CH(OH).CO]_2N.CH_2.C_6H_5$. Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Weinsäure und Benzylamin bis auf 165°. Das Benzyltartrimid bildet weiſse, in A. und Essigsäure ll. Blättchen, wl. in k. W. und Ä. Durch kaustische Alkalien geht das Imid in die *Benzyltartraminsäure*, $COOH.OH.CH.CH.OH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, über, die bei 166° schm. Sowohl das Imid als die Säure verbinden sich mit Acetyl- und Benzoylchlorid und geben die entsprechenden Acetyl- und Benzoylderivate. — *Monobenzylcitrimid*, $C_4H_6O_5(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$, wird wie das Tartrimid erhalten und bildet Blättchen, die bei 195° schm. Durch Einw. von Alkalien erhält man die *Benzylcitraminsäure*, $C_4H_6O_5{<}^{COOH}_{CO.NH.CH_2.C_6H_5}$, F. 165° unter Zers. Erhitzt man das

Benzylcitrimid rasch im CO_2-Strome über seinen F. bis auf 230°, so erhält man ein Sublimat, das wahrscheinlich aus *Monobenzylaconitimid* besteht. Die Verb. addiert Brom. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 223—29. 15/4. Neapel.) SACHSSE.

A. Rosenstiehl, *Zur Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe.* (Geschichtliche Berichtigung.) In einer Abhandlung über „Auramin" schreibt STOCK (**93**. II. 44): Vf. habe es versucht, die zuerst von HOFMANN, dann von RICHTER ausgesprochene Ansicht zu begründen, wonach die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe Ester der Carbinolbasen sind, z. B. Hexamethylviolett, resp. Auramin:





Da nun Vf. schon im Jahre 1880 aussprach, daſs die Rosanilinfarbstoffe Ester amidierter aromatischer Alkohole sind, und die entsprechenden Arbeiten von A. W. HOFMANN (1885) und V. v. RICHTER (1888) später erschienen, so ist richtiger zu sagen, daſs die ROSENSTIEHL'sche Ansicht später durch diese Forscher unterstützt worden ist. (J. pr. Chem. [2.] **49**. 317. 29/3.) WACHTER.

William A. Tilden und **Martin O. Forster**, *Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen.* (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 200—1. 27/4. — C. **94**. I. 958.) BODLÄNDER.

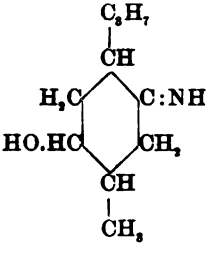
William A. Tilden und **J. H. Millar**, *Notiz über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amidoderivate von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* In den meisten Fällen verhält sich Nitrosylchlorid gegen aromatische Amine wie ein Chlorid der salpetrigen Säure, indem entweder Nitroso- oder Diazoverbb. entstehen. Nur in wenigen Fällen tritt Chlorierung ein. Bei der Einw. von Nitrosylchlorid wurde meist Ä. als Lösungsmittel angewandt, da derselbe selbst im Lichte nur langsam angegriffen wird; zuweilen wurde Eg. angewandt u. die Temperatur niedrig erhalten. Diazotiert werden Anilin unter Bildung von *Diazoamidobenzol*, F. 97°, Parachloranilin unter Bildung von *pp-Dichlordiazoamidobenzol*, F. 126—127°, p-Nitranilin unter Bildung von *pp-Dinitrodiazoamidobenzol*, F. 224°, und o- und m-Nitranilin unter Entstehung der entsprechenden sehr unbeständigen *Diazochloride*. Nitrosoverbb. werden erhalten aus Methylanilin, welches *Methylphenylnitrosamin*, $C_6H_5N.NO.CH_3$, giebt, dessen Chlorhydrat sich aus der äther. Lsg. in farblosen Krystallen ausscheidet. Dimethylanilin giebt *Dimethyl-p-nitrosoanilin*, $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$, F. 85°, Diphenylamin giebt *Diphenylnitrosamin* in glänzenden, fast farblosen, bei 66,5° schm. Krystallen. Diazoimide werden erhalten aus Phenylhydrazin (**93**. I. 390. 524), ferner aus α- und β-Naphtylhydrazin in Form von leicht schmelzbaren, mit Wasserdampf flüchtigen Verbb. Chlorierung tritt ein beim Sättigen einer Lsg. von Acetanilid in Eg., wobei nur *p-Chloracetanilid*, F. 173°, entsteht. Durch verlängerte Einw. scheint auch die Nitrosoverb. $C_6H_3Cl_2.N_2.NO.C_2H_3O$, F. 142,5°, gebildet zu werden. (London Chem. Soc. 15/3.; Chem. News **69**. 201. 27/4.) BODLÄNDER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (28. Abhdlg.) *Über das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone und über die Überführung von Terpenderivaten in aliphatische Verbindungen von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome.* Wie sich die Oxime der cyclischen Ketone mittels PCl_5 in isomere Verbb. verwandeln lassen (Vf. **93**. II. 1060), so geschieht dieses auch durch konz. Schwefelsäure, jedoch sind die Prodd. nicht unter allen Bedingungen dieselben. Die Isomerisation vollzieht sich sehr leicht und meist vollständig, und sind die Prodd. vom Ausgangsmaterial physikalisch und chemisch verschieden. (Parallele zur Verwandlung aliphatischer Oxime; BECKMANN.)

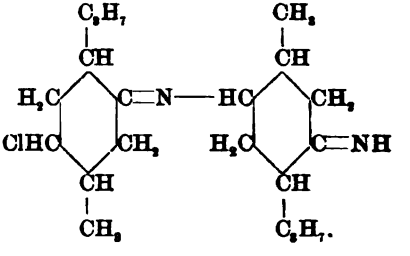
Die cyclischen Oxime lassen sich unter Abspaltung von W. in Nitrile verwandeln, wobei eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt, und die cyclischen Verbb. in ungesättigte aliphatische übergehen. Letztere Fettverbb. stehen in nächster Beziehung zu einigen natürlich in äth. Ölen vorkommenden Substanzen, welche die Träger ausgezeichneter, pflanzlicher Aromate sind.

Umwandlungen des l-Menthonoxims. Das aus Menthon und Hydroxylamin erhältliche l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 59°), wird außer durch PCl_5 und durch Essigsäureanhydrid unter Zusatz von P_2O_5 am bequemsten mittels konz. Schwefelsäure in *Iso-l-Menthonoxim* (I?) (F. 119—120°, weiße oder gelbliche Nädelchen; zl. in sd. W., ll. in A.; l. in Ä.) umgewandelt. Menthonoxim (F. 59°) (20 g) wird anfangs langsam, dann schneller in konz. H_2SO_4 (40 g; mit Eis gekühlt) unter Umschütteln eingetragen, dann sehr vorsichtig erwärmt, die braune Lsg. in nicht zu viel Eiswasser gegossen, wobei sich die Isoverb. (F. 119—120°) größtenteils ausscheidet. Der Rest der letzteren wird durch Neutralisieren mit NaOH gefällt, resp. mit Ä. ausgezogen. (Ausbeute vorzüglich.)

I.



II.



Ein Mol. PCl_5 reagiert mit α-Isomenthonoxim in Chlf.-Lsg. unter HCl-Entw. Wird nach beendeter Umsetzung Chlf. und $POCl_3$ unter stark vermindertem Druck bei niederer Temperatur abdestilliert, der Rückstand auf 100° erwärmt, das krystallin. gewordene Prod. in verd. HCl gelöst und NH_3 hinzugefügt, so scheidet sich zunächst ölförmig die krystallin. erstarrende *zweisäurige Base* (II?), $C_{20}H_{35}ClN_2$ (F. 59—60°, farblose Prismen aus w. A., k. Ä.; ll. in Ä., Bzl.) aus.

Derivate der Base $C_{20}H_{35}ClN_2$: 1. Chlorhydrat, $C_{20}H_{35}ClN_2.2HCl$, schneeweißes Pulver, ll. in W. — 2. Jodhydrat, $C_{20}H_{35}ClN_2.2HJ$, stark glänzende Krystalle, swl. in k. W. etc.

Das *Menthonitril*, $C_9H_{17}.CN$ (K. 225—226°, linksdrehend; Molekularrefraktion 48,01 statt berechnet 46,48) bildet sich aus dem l-Menthonoxim mittels P_2O_5, oder besser, indem man Iso-l-menthonoxim (30 g) in Chlf. (80 ccm) mit PCl_5 (45 g) versetzt, nach der HCl-Entwicklung Chlf. und $POCl_3$ unter vermindertem Druck abdestilliert und den Rückstand im Vakuum über freiem Feuer erhitzt. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:

$$(C_{10}H_{18}N)OH + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_{10}H_{18}NCl.$$
$$2C_{10}H_{18}NCl = HCl + C_{20}H_{35}ClN_2.$$
$$C_{20}H_{35}ClN_2 = HCl + 2C_{10}H_{17}N.$$

Man kann zur Gewinnung des Nitrils auch von obiger Base (II.) ausgehen.

Das Nitril (K. 225—226°) liefert beim Kochen mit Natriumalkoholat das *Säureamid*, $C_9H_{17}CONH_2$ (F. 105—106°, atlasglänzende Blättchen aus viel h. W.; ll. in A., Ä.; isomer mit Menthonoxim), aus welchem mittels alkoh. Alkali die *Säure* C_9H_{17}-COOH (flüssig) gewonnen wird.

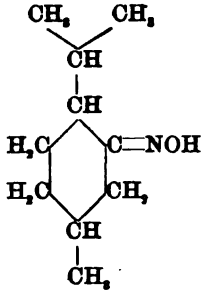
Das Menthonnitril führt bei der Red. der absolut alkoh. Lsg. mittels Natrium zu zwei Basen, welche als Oxalate getrennt werden. Es scheidet sich bei Zusatz von

Oxalsäure das wl. saure Oxalat des *Menthonylamins* oder *aliphatischen Menthylamins*, $C_{10}H_{19}.NH_2$ (K. 207—208°; Geruch ähnlich dem Menthylamin; schwach rechtsdrehend) aus, von welchem Vf. aufser dem *sauren Oxalat*, $C_{10}H_{21}N.C_2O_4H_2 + 0{,}5\,H_2O$, noch das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{21}N.HCl$ (Krystalle), das *Chlorplatinat*, $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (wl. in k. W.), u. das *Oxamid*, $(C_{10}H_{19}NHCO)_2$ (F. 82—83°; aus verd. A.), darstellte.

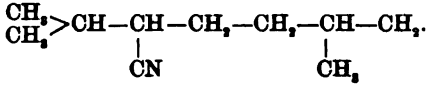
Die zweite bei der Red. des Nitrils entstehende *Base*, $C_{10}H_{23}NO$ (K. 252—255°, ölförmig), wird aus den letzten Mutterlaugen obigen wl. Oxalates gewonnen, erscheint als eine Oxybase oder als ein Hydrat des Menthonylamins, $C_{10}H_{21}N + H_2O$, und bildet meist in W. ll. Salze.

Menthonylaminnitrit, gewonnen aus dem wl. Menthonylaminoxalat (s. o.) und $NaNO_2$, giebt beim Kochen mit W. unter Entbindung von Stickstoff einen *Alkohol*, $C_{10}H_{19}OH$ (K. 95—105° bei 7 mm; $[\alpha]_D = +2{,}008°$; sehr dem Linalool ähnlich), welcher mit Menthol isomer ist. Das diesen Alkohol enthaltende mit Wasserdämpfen übergehende Prod. besitzt einen angenehmen, durchdringenden, an Rosen erinnernden Geruch. Dieses Produkt enthält aufser dem Nitrit des Alkohols und etwas freier salpetriger Säure noch eine kleine Menge des *Kohlenwasserstoffes* $C_{10}H_{18}$ (K. 153 bis 156°), welcher aus dem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ durch Wasserabspaltung entstanden ist. Die Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{20}O$ mit konz. wss. Lsg. von Chromsäureanhydrid führt zu dem *Aldehyd* $C_{10}H_{18}O$ von intensivem Apfelsinengeruch. Ein von GILDEMEISTER aus Oleum Aurant. mittels der Disulfitverb. erhaltenes Prod. riecht dem Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ ungemein ähnlich. Ohne Zweifel gehören die synthetisch gewonnenen Körper $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$ zu demselben Verbindungstypus, wie einige in äther. Ölen vorkommende aliphatische Alkohole u. Aldehyde. Legt man hinsichtlich der Konstitution dieser Verbb. für das Menthonoxim die Formel III. zu Grunde, so kann dem Nitril, bei dessen Entstehung Aufspaltung des Kohlenstoffringes eintritt, die Formel IV. oder wahrscheinlicher V. zukommen. Im letzteren Falle erhalten der aus dem Nitril dargestellte Alkohol, bez. Aldehyd die Formel VI., bez. VII.

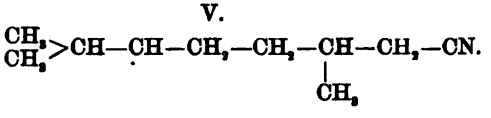
III.



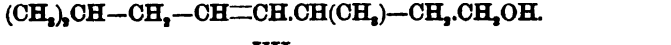
IV.



V.



VI.



VII.

Möglicherweise ist der neue Aldehyd Dihydrocitral und der neue Alkohol ein Dihydrolinalool oder -geraniol. Beim Vergleich der neuen Körper mit dem natürlich vorkommenden *Citronellal* und dessen Derivaten zeigte sich, dafs die letzteren und die Menthonderivate zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch sind. Obige Aufspaltung des Menthonringes erscheint als eine Phase von prinzipieller Bedeutung in der Geschichte der Terpenforschung.

Vf. giebt zum Schluſs einen Rückblick auf letztere Forschung. Es erscheint hiernach die eigentlichen Schwierigkeiten der Unters. auf dem Gesamtgebiete überwunden, und müssen nun Einzelaufgaben hinsichtlich der Aufklärung der Konstitution und der Synthese einzelner Terpene und Terpenderivate, ferner Unters. über die Zus. der äther. Öle bis in die Einzelheiten durchgeführt werden. (Liebig's Ann. **278**. 302—29. 14/3. [30/1.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

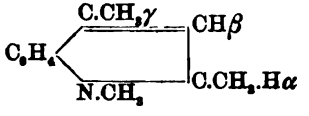
J. E. Marsh und **J. A. Gardner**, *Halogenhaltige Camphenderivate*. Man kann diese Derivate erhalten durch die Einw. von Halogenen auf Camphenphosphonsäuren, durch die Hydrolyse von substituierten Camphenphosphonsäuren, durch direkte Substitution und durch Abspalten von Halogenwasserstoff aus Additionsprodukten. Die letzte Methode giebt ein Mittel, substituierte Champhene aus Campher zu erhalten. Erhitzt man das Dichlorid, welches durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Campher erhalten wird, mit Anilin oder besser mit Chinolin, so bildet sich das Chlorcamphen $C_{10}H_{15}Cl$, welches sehr beständig ist und durch Erhitzen mit Chinolin auf 250° nicht verändert wird. Es ist schwach linksdrehend, siedet bei 198—200°, und das Destillat bildet einen festen Körper von niedrigem F. — Die Verb. der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ destilliert fast unverändert, aber ihr Drehungsvermögen kann durch wiederholte Dest. von —9° auf —35° erhöht werden. *Bromcamphen* kann aus Campher durch Mischung von Phosphortrichlorid mit einem Molekül Brom und allmählichem Zusatz von Campher erhalten werden. Zuerst bildet sich eine rote, feste Masse, wahrscheinlich eine Verb. der Formel $C_{10}H_{16}OBr_2$, die aber nach kurzer Zeit verschwindet und in eine klare, fast farblose Fl. übergeht. Aus derselben wurde eine neue, in langen, farblosen Säulen krystallisierende Substanz der Formel $C_{10}H_{16}Br_2$ isoliert; dieselbe ist dem Dipententetrabromid ähnlich und schm. bei 171°. Die Verb. $C_{10}H_{16}Br_2$ wurde nicht erhalten. Chlor wirkt auf Camphen in Ggw. von Al sehr heftig ein und bildet mehrere flüssige, chlorhaltige Produkte, die sich schwer trennen lassen. Ein bei 220° siedendes Produkt hat die Zus. eines *Chlorcamphens*, unterscheidet sich aber von dem aus Campher erhaltenen Chlorcamphen durch einen um 20° höheren K. (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 200. 27/4.) Bong.

Ad. Claus u. **Alfr. Schedler**, *p-Chlorchinolin* (137). Reines p-Chlorchinolin, K. 261—262°, schmilzt bei 40—41°, sein Jodmethylat bei 248°, sein Chlormethylat bei 264°, und das Platindoppelsalz des letzteren zers. sich bei 278—279°. Durch Brom wird das Bromhydrat des p-Chlorchinolins in p-Chlorchinolinhydrobromatdibromid, F. ca. 129°, übergeführt, welch' letzteres sich bei 180—190° in *γ-Brom-p-chlorchinolin*, F. 112°, verwandelt. Das Chlorhydrat der γ-Bromverb. schm. bei 168°, das Chloroplatinat bei 300° noch nicht, das Jodmethylat bei 286—287°. Durch Salpeterschwefelsäure wird das p-Chlorchinolin in der Hauptreihe in *ana-Nitro-p-chlorchinolin*, F. 129°, übergeführt. Das Chlorhydrat der ana-Nitroverb. schm. bei 215°, das Chloroplatinat bei 320° noch nicht, das Nitrat bei 194°, das Jodmethylat bei 243°, das Chlormethylat bei 178°; das Platindoppelsaz des letzteren bildet dünne Nadeln. Bei der Synthese der ana-Nitroverb. aus m-Nitro-p-chloranilin entsteht in geringer Menge *m-Nitro-p-chlorchinolin*, F. 160—161°, als Nebenprod. Die ana-Nitroverb. wird durch Reduktion in *ana-Amido-p-chlorchinolin* verwandelt, welches mit H_2O krystallisiert wasserhaltig bei 115—119°, wasserfrei gegen 135° schm., dessen Chlorhydrat bei 215 bis 220°, dessen Chloroplatinat bei 250° schm. Die ana-Amidoverb. geht über die Diazoverb. durch Kupferpulver in *ana-p-Dichlorchinolin*, F. 85°, und durch verd. Kupferchlorürlsg. in *ana-Oxy-p-chlorchinolin*, F. 183—184°, dessen Jodmethylat bei 199—201° schm., über. — Durch Kochen mit rauchender HNO_3 allein wird aus dem p-Chlorchinolin ausschliefslich *o-Nitro-p-chlorchinolin*, F. 158°, erhalten, dessen Chloroplatinat sich bei 251° zers. Durch Reduktion geht die o-Nitroverb. in *o-Amido-p-chlorchinolin*, F. 73°, über, dessen Zinndoppelsalz bei 284° schm., dessen Chlor-

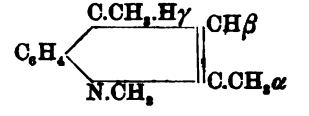
platinat sich bei 212—213° zersetzt, und dessen Jodmethylat bei 178° schmilzt. Die o-Amidoverb. giebt merkwürdigerweise zwei Chlorhydrate, ein Dichlorhydrat, rote Krystalle, F. 228°, und ein Monochlorhydrat, gelbe Krystalle, F. 208°. Über die Diazoverb. läßt sich die o-Amidoverb. in das bereits bekannte *o-p-Dichloranilin*, F. 104°, überführen. — Aus *p-Chlorchinolin* (1 Tl.) und 60% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure (5 Tle.) entsteht bei 2—3-tägigem Erhitzen auf dem Dampfbade oder besser bei 2—3-stündigem Erhitzen auf 170—180° in der Hauptsache *p-Chlorchinolin-ana-sulfosäure*, welche mit H_2O krystallisiert; ihr charakteristisches Kaliumsalz krystallisiert mit $1^1/_2H_2O$. Diese Sulfosäure wird durch HCl bei 300 bis 310° in p-Chlorchinolin, durch Reduktion in Tetrahydrochinolinanasulfosäure, F. 318°, verwandelt. Wird p-Chlorchinolin mit H_2SO_4 auf 280—300° erhitzt, so entsteht hauptsächlich *p-Chlorchinolin-o-sulfosäure*, welche selbst, wie auch ihr Kaliumsalz, wasserfrei krystallisiert. (J. pr. Chem. **49**. 355—78. 17/4. Freiburg i. B. Univ-Lab.)

FROMM.

Adolfo Ferratini, *Dihydrochinoline*. In einer im vergangenen Jahre (**93**. II. 443) veröffentlichten Arbeit hat Vf. gezeigt, daſs die Indole durch Einw. von Jodmethyl zu einem Chinolinderivat führen. Das auf diese Weise entstehende Alkaloid ist das Trimethyldihydrochinolin, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

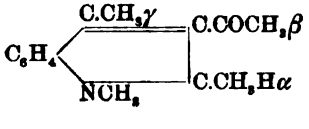


oder

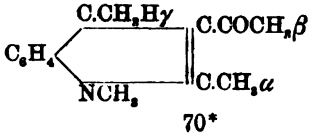


Die Base ist demnach das Derivat eines Dihydrochinolins, dem entweder die erste oder zweite Formel zukommt, in der natürlich die CH_2-Gruppen durch je ein H-Atom ersetzt gedacht werden müssen. Die Dihydrochinoline haben die Konstitution der Chinoline, in ihnen ist aber die charakteristische Indolgruppe enthalten, und sie können als homolog mit dem Indolkern betrachtet werden, in derselben Weise wie das Tetrahydrochinolin mit dem Kern des Dihydroindols und das Piperidin mit dem des Pyrrolidins homolog ist.

Die Eigenschaften der Dihydrochinoline können daher nicht solche von wahren und echten Chinolinderivaten sein, sondern müssen an die Indole erinnern. In der That haben die bisher bekannten Dihydrochinoline ein Verhalten, das sie deutlich von den echten Chinolinderivaten unterscheidet, es sind energische Basen, die aber an der Luft auſserordentlich veränderlich sind. Die einzigen bisher bekannten und gut untersuchten Dihydrochinoline sind Derivate des Indols. Das Dihydrochinolin, C_9H_9N, ist noch unbekannt, da die von KÖNIGS erhaltene Base, wie LELLMANN nachgewiesen hat, eine polymere Verb. davon ist. Ebenso ist das Äthyldihydrochinolin von CLAUS und STIEGLITZ polymerisiert. Das Dihydrotrimethylchinolin hat noch einen Methinwasserstoff von Indolcharakter, und es lieſs sich daher voraussehen, daſs sein Verhalten analog mit dem Methylindole sein würde. Diese Voraussicht wird durch die Verss. des Vfs. bestätigt, da das Dihydrotrimethylchinolin alle Rkk. giebt, die EMIL FISCHER und PHILIPP WAGNER mit dem Methylketol bei Einw. von Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd und Diazobenzol erhalten haben. Essigsäureanhydrid giebt mit Trimethylhydrochinolin ein Acetylderivat, in dem die Acetylgruppe notwendig mit einem C-Atom verbunden sein muſs, und das die eine oder die andere der folgenden Formeln hat:



oder



Der Benzaldehyd giebt mit Trimethyldihydrochinolin eine Verb., die vollständig analog mit dem von FISCHER erhaltenen Benzylidenmethylketol ist, und Diazobenzol giebt endlich eine mit dem Methylketolazobenzol von WAGNER analoge Verb. Diese Verbb. werden nun näher beschrieben. *Acetyltrimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4.C_2H(CH_3)_2(\alpha\gamma).COCH_3(\beta)NCH_3$, bildet lange, prismatische Nadeln, die bei 100,5—101,5° schm. Die Verb. hat noch basische Eigenschaften. — *Benzylidentrimethyldihydrochinolin*, $C_6H_5CH[C_6H_4.C_2H(CH_3)_2(\alpha\gamma)NCH_3]_2$, ist weifs, krystallinisch und schm. bei 142—144°. — *Trimethyldihydrochinolinazobenzol*, $C_6H_4.C_2H(CH_3)_2(\alpha\gamma)(N:N.C_6H_5)(\beta)$. NCH_3, bildet rote Krystallnadeln, die an die Farbe der Chromsäure erinnern. Sie erweichen bei 204° und schm. unter Zers. bei 208—209°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 289—93. [18/3.*].) SACHSSE.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Über die Einwirkung von Brom auf Datiscetin.* Löst man Datiscetin in wenig Eg., versetzt mit Bromüberschufs und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so resultieren Tetrabrombenzochinon (Bromanil), $C_6Br_4O_2$ (F. 295°, glzd., goldgelbe Blättchen aus Chlf.), und Tribromphenol (F. 91°, Nädelchen durch Sublimation). Von letzterem wurde Acetyltribromphenol (F. 82°, weifse Nädelchen aus A.) dargestellt. Bei Einw. von wenig Brom in essigsaurer Lsg. auf Datiscetin findet Spaltung in Salicylsäure und Bromsalicylsäure statt.

Das aus dem Datiscetin gewonnene Bromanil verdankt seine Entstehung der vorherigen Bildung von Salicylsäure, so dafs sich aus dieser Bromanil gewinnen läfst. Beim Erhitzen (Sd.) von Salicylsäure in etwas Eg. mit Bromüberschufs wird Bromanil (F. 295°, schwefelgelbe Krystalle) neben Tribromphenol erhalten. Mit derselben Leichtigkeit liefern Anissäure und p-Oxybenzoësäure Bromanil.

Bei Einw. (Sd.) von Brom in geringerer Menge auf eine verd. essigsaure Lsg. des Datiscetins resultiert ein Körper (rosarote Nadeln aus sd. W.; farbl. Nädelchen durch Sublimation, sll. in A., Ä., Bzl.; zl. in h. W.; wl. in k. W.), welcher noch nicht näher untersucht ist. In den Mutterlaugen scheinen Salicylsäure, resp. Bromsalicylsäure zu sein. (LIEBIG's Ann. **278**. 346—49. 14/3. Kersal. Manchester.) WACHTER.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Studien über einige natürliche Zuckerarten.* Nachdem nachgewiesen war, dafs Phlorose, Crocose, Hesperidinzucker etc. Gemische von Zuckerarten sind, scheint der Glaube an die Möglichkeit, dafs als Spaltungsprodd. von Glucosiden verschiedene Glucosen auftreten können, gefallen zu sein.

Zur Aufklärung der Verhältnisse und zur Gewinnung einer Basis für Studien über die Konstitution der Glucoside unterwarfen Vff. einige Zucker einem erneuten Studium:

1. *Datiscinzucker*, $C_6H_{14}O_6$ (F. 91°, schöne durchsichtige Krystalle), identisch mit Rhamnose, verliert bei 100° ein Mol. W. von den Eigenschaften wahren Krystallwassers, giebt das Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_3$ (F. 179—180°), die Natriumverb. $C_6H_{12}O_6Na_2$, erhalten durch Lösen von Datiscin in konz. H_2SO_4, Gieſsen der Lösung nach zwei Stunden in W. und Erhitzen (2 Stdn.) der nun 1% H_2SO_4 enthaltenden Lsg. Die Schwefelsäure wurde aus dem Filtrat mittels Bleicarbonat entfernt.

2. *Lupininzucker*, identisch mit d-Glucose, erhalten durch Spalten des Lupinins, $C_{32}H_{32}O_{16}$, mittels sd. verd. H_2SO_4 in das Lupiganin u. den Zucker. Osazon (F. 204°).

3. *Äsculinzucker*, identisch mit d-Glucose; Osazon (F. 205—206°).

4. *Rubiadinglucosidzucker*, identisch mit d-Glucose; Osazon, $C_{18}H_{22}O_4N_4$ (F. 205°).

5. *Arbutinzucker*, identisch mit d-Glucose, erhalten durch Kochen von Arbutin mit 5%ig. H_2SO_4, Extrahieren des gebildeten Hydrochinons mit Ä. etc.; Osazon (F. 205°).

6. *Phloridzinzucker*, identisch mit der d-Glucose, erhalten aus Phloridzin (F. 157°) mittels verd. Schwefelsäure und Zusatz einer Spur von Sublimat zur Verhinderung einer Pilzvegetation. Da der Phloridzinzucker bereits 2 Wochen nach der Abtrennung vom Phloretin alle Eigenschaften der d-Glucose besafs, so ist die Annahme HESSE's,

die von ihm gefundene Phlorose habe sich infolge einer Pilzvegetation oder der langen Aufbewahrung (15 Jahre) des Zuckers in d-Glucose umgewandelt, nicht zutreffend.

7. *Safranzucker*, identisch mit d-Glucose oder einer stereoisomeren Form derselben, erhalten aus dem Glucosid des Safrans (gelbe Masse) durch Versetzen der wss. Lsg. mit H_2SO_4, Kochen im CO_2-Strom, Abfiltrieren des Crocetins u. Verarbeiten des Filtrates. Osazon (F. 205°).

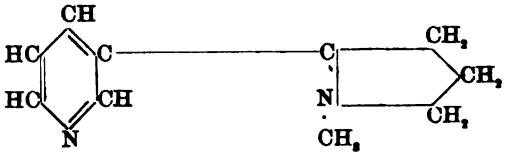
8. *Pikrocrocinzucker*, identisch mit d-Glucose, aus dem Picrocrocin, dem Bitterstoff des Safrans (KAYSER), entnommen. (LIEBIG's Ann. **278**. 349—59. 14/3. Kersal, Manchester.) WACHTER.

A. Pinner, *Über Nikotin (Metanikotin)*. (VII. Mitteilung.) ETARD weist dem Nikotin die Formel einer Imidbase zu, da es ihm gelungen ist, aus demselben eine Benzoylverb. darzustellen. Vf. beweist, dafs das Prod. der Einw. von Benzoylchlorid auf Nikotin nicht Benzoylnikotin, sondern die Benzoylverb. einer mit dem Nikotin isomeren sekundären Base, $C_{10}H_{14}N_2$, des Metanikotins ist. Die Benzoylverb. giebt ein Pikrat, F. 128°, und wird durch HCl bei 100° in Benzoësäure und Metanikotin zerlegt. Die Eigenschaften beider Basen sind in folgender Tabelle verglichen.

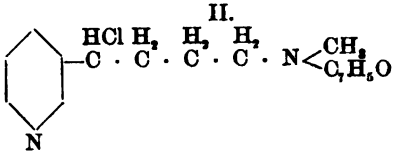
	Nikotin.	Metanikotin.
1. Freie Base, $C_{10}H_{14}N_2$.	Bei 245° siedendes Öl, in reinem W. sll., durch starke Lauge aus wss. Lsg. abscheidbar, eigentümlich riechend, aus stark alkal. Fl. mit Äther leicht ausschüttelbar, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, sehr stark linksdrehend, liefert nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode keine Benzoylverb.	Bei 275—278° siedendes Öl, in reinem W. sll., durch starke Laugen aus wss. Lsg. abscheidbar, riecht schwächer als Nikotin, aus stark alkal. Fl. mit Ä. sehr schwer ausschüttelbar, mit W.-dämpfen sehr schwer flüchtig, optisch inaktiv, läfst sich nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN sehr leicht benzoylieren.
2. Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$.	Zerfliefsliche Krystallmasse, die beim Eindampfen ihrer Lösung unter Zerfall in die Komponenten sich zum Teil verflüchtigt.	Zerfliefsliche Krystallmasse, die beim Abdampfen ihrer Lösung sich nicht zu verflüchtigen scheint.
3. Platindoppelsalz. $C_{10}H_{14}N_2.H_2PtCl_6$.	Gelbe Prismen, die bei 250° sich dunkler zu färben beginnen und bei ca. 275° unter Schmelzung sich zersetzen.	Gelbrote, flache Prismen von ganz anderem Habitus, färben sich schon bei ca. 235° dunkler und blähen sich bei ca. 255° unter teilweiser Schmelzung stark auf.
4. Golddoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2.2HAuCl_4$.	Kaum krystallinischer, hellgelber Nd., beginnt bei ca. 165° sich dunkler zu färben und zersetzt sich unter teilweiser Schmelzung bei ca. 190°.	Kurze dicke Prismen, tiefer gelb gefärbt, schmilzt glatt bei 160° zu einer gelbroten Fl. und zersetzt sich bei ca. 185° unter Aufschäumen.
5. Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$.	Gelbe, stark glänzende kurze Prismen, wasserfrei, schmilzt glatt bei 218°. Scheidet sich sofort auch aus h. Lsgg. krystallin. ab.	Lange, fadenartig gekrümmte Nadeln, enthält $1H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 114°, wasserfrei bei 163°, scheidet sich aus heifser Lsg. zunächst ölig ab.

Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Vorgänge ist nach Vf. die, dafs der Pyrrolidinring des Nikotins (I.) unter Bildung des Additionsprod. (II.) aufgespalten wird, welches bei gegen 200° HCl abspaltet und das Metanikotinbenzoat (III.) entstehen läfst.

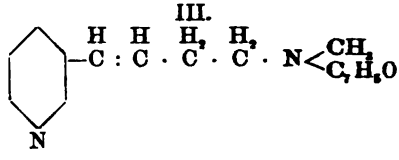
I.



II.



III.



Dieser Erklärung ist die optische Inaktivität des Metanikotins, welches aus dem Benzoat (III.) entsteht, und seine leichte Überführbarkeit in das Benzoat zu Grunde gelegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1053—61. 7/5. [9/4.*].) FROMM.

Patente.

A. Shiels, Glasgow, *Verbesserungen an Thermostaten.* Ein Luftraum ist durch eine bewegliche Wand in zwei Teile geteilt, der untere steht mit einem Raum in Verb., in dem eine durch Wärme sich stark ausdehnende Fl., z. B. Quecksilber, enthalten ist. In dem anderen Teil befindet sich ein Hahn, der den Zufluſs warmer oder kalter Fl. reguliert, und wenn sich die biegsame Membran infolge Temperatursteigerung aufbauscht, durch dieselbe gedreht wird. Zieht sich die Membran wieder zusammen, so folgt ihr der durch eine Sprungfeder vorgetriebene Hahn. Ein Sicherheitsventil verhütet das Platzen der beweglichen Membran bei zu starkem Druck. (EP. 3057. 11/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 137.) BODL.

E. Hermite, London, **C. F. Cooper**, London, und **E. J. Patterson**, London, *Verbesserungen im Desinfizieren und Apparate für diesen Zweck.* Seewasser oder, wo solches nicht vorhanden ist, ein mit 40 kg Salz und 5 kg Chlorammonium auf 1000 l versetztes gewöhnliches W. wird elektrolysiert, bis es einen Gehalt von etwa 3 g freies Chlor im Liter besitzt, und wird darauf mit der 6—7-fachen Menge W. vermischt. Diese Fl. soll von einer Zentralanstalt in Klosetts und ähnliche Räume geleitet werden und als Spülwasser dienen. Die geringen Mengen Chlor belästigen nicht, zerstören aber sehr wirksam die schädlichen und unangenehmen Ausdünstungen der Abwässer. Die geeigneten Apparate für die Elektrolyse werden eingehend beschrieben. (EP. 22 279. 21/11. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 271—72.) BODL.

E. Soy, London, *Gefäfse mit flüssigem Schwefeldioxyd für Desinfektionszwecke und Insektenvertilgung.* Der Vf. stellt Glasgefäfse, die mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllt sind, her. Dieselben werden in den zu desinfizierenden Raum gebracht, die Spitze wird mit einem Hammer abgeschlagen, der Raum wird sofort verlassen und verschlossen. Das entweichende Gas dringt in alle Poren und bewirkt schnelle Desinfektion. (EP. 12 276. 23/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 271.) BODL.

C. R. Alder Wright, London, *Darstellung von antiseptischen und desinfizierenden Materialien.* Ein von den höheren Substitutionsprodukten freies Monochlornaphtalin wird bereitet, indem man Naphtalin in W. suspendiert und dasselbe in

einem mit kühlendem Wassermantel und Rührwerk versehenen Gefäfs mit etwa 60 Teilen Chlor auf 100 Teile Naphtalin behandelt. Das unveränderte Naphtalin wird aus der halbfesten Masse durch Wasserdampf entfernt, und die Monochlorverb. bleibt als ölige, direkt zu verwendende Masse zurück. In ähnlicher Weise wird Monobromnaphtalin dargestellt; beide werden direkt für antiseptische oder Desinfektionszwecke verwendet, oder es werden daraus antiseptische Fll. bereitet, indem man sie in Lagg. von Harzseife löst oder suspendiert, oder sie werden gewöhnlicher Seife einverleibt oder zur Darst. eines desinfizierenden Pulvers mit Sägespänen oder Gips vermischt. (EP. 4950. 7/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 271.) BODL.

E. Sonstadt, Churchfields, *Verbesserung in der Darstellung von Extrakten von Thee und Kaffee und Verwendung eines Nebenproduktes des Prozesses.* Der Vf. will die Extrakte dadurch wesentlich verbessern, dafs er zu ihnen abgerahmte Milch im Betrage von etwa 8 Unzen auf den Extrakt von 1 Pfund Thee zusetzt und die Tannincaseïnverb. durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäfs abscheidet. Das Caseïntannat, welches sich in zusammenhängenden Stücken ausscheidet, will der Vf. mit Zucker zu einem Konfekt verarbeiten. (EP. 6596. 29/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 270.) BODL.

E. H. Liveing, London, *Verbesserungen in der Herstellung von Kohleelektroden für elektrolytische Operationen.* Die unzersetzten KW-stoffe werden aus der Retortenkohle durch Erhitzung im Chlorstrome vor der Verwendung der Kohle als Elektrode entfernt. (EP. 3743. 20/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 161.) BODL.

E. H. Liveing, London, *Verbesserungen in der Konstruktion von Kohleelektroden.* Für die Elektrolyse von Chlorkalium oder Chlornatrium werden als Anode Stücke von Retortenkohle angewandt, die auf einem Sieb oder Rost von nicht leitendem Material ruhen u. durch einen Kohlenstab mit dem positiven Pol verbunden werden. Der Kohlenstab, welcher der Abnutzung unterliegt, wird durch eine Feder oder durch Gewichte nachgeschoben. Der Anodenraum wird durch eine Kohlenplatte verschlossen. (EP. 3744. 20/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 161.) BODL.

E. T. Parker, Wolverhampton, *Verbesserungen in Materialien für Diaphragmen für elektrolytische Prozesse und als Filtermaterial.* Ein widerstandsfähiges Material wird aus Fluorcalcium, Fluoraluminium oder Kryolith in ähnlicher Weise bereitet, wie Schlackenwolle. (EP. 6605. 29/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 256.) BODL.

C. T. J. Vautin, London, *Verbesserungen in Methode und Apparaten zur elektrolytischen Abscheidung von Basen oder Verbindungen derselben aus Salzen.* An Stelle des Diaphragmas verwendet der Vf. eine Quecksilberkathode, welche sich in einem Netz von nicht leitender oder durch einen Überzug isolierter Substanz befindet. Durch Anwendung eines Netzes oder Siebes von mindestens 60 Maschen auf den Zoll wird verhindert, dafs das in dem Siebe befindliche Quecksilber ausfliefst, wofern es nicht unter sehr hohem Drucke steht. Durch Drehung des mit Quecksilber gefüllten Siebes wird das Alkalimetall, welches in Form eines Amalgams sich an der der Anode gegenüberstehenden Seite der Kathode ausgeschieden hat, von dem Elektrolyten entfernt und mit W. in Berührung gebracht, an welches das Alkalimetall unter Bildung von Ätzalkali abgegeben wird, während inzwischen die andere Seite der Kathode sich wieder mit Alkalimetall sättigt. Methoden zur Abdichtung der beweglichen Kathode werden angegeben. (EP. 2267. 1/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 256.) BODL.

R. Ripley, Liverpool, *Methode zur Darstellung von Bleischwärze.* Um die grofse Arbeit zu ersparen, die zum Polieren der mit Wasserblei angestrichenen Gegenstände erforderlich ist, stellt der Vf. eine Mischung aus 1 Teil Wachs, 2 Teilen Terpentin und 24 Teilen Graphit her. (EP. 23 206. 16/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 162—63.) BODL.

J. Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, u. **T. Bird**, Cressington, Liverpool, *Verbesserungen in der Darstellung von Alkali.* Eine Kochsalzlsg. befindet sich in dem von einem Diaphragma umgebenen Anodenraum, während die aus Eisendrahtnetz oder gelochtem Eisenblech bereitete Kathode dem Diaphragma eng anliegt, ohne von dem Elektrolyten umgeben zu sein. Das an der Kathode entstehende Ätznatron wird durch einen Wasserstrahl beständig abgespritzt und sammelt sich in einem von dem

Diaphragma entfernten Raum; diese Lsg. enthält nur so viel Chlornatrium, als durch Dialyse aus dem Anodenraum nach aufsen gedrungen ist. (EP. 18871. 21/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 250.) BODL.

T. Parker und **A. E. Robinson**, Wolverhampton, *Verwendung der Chloride von Natrium und Kalium zur Gewinnung nützlicher Produkte.* Das bei der Elektrolyse von Chlornatrium oder Chlorkalium entstehende Ätznatron soll dadurch der weiteren Einw. der Elektrolyse entzogen werden, dafs man in den Kathodenraum Fettsäuren bringt, welche das Alkali aufnehmen und als Seife an die Oberfläche der Fl. führen, von wo es leicht entfernt werden kann. Die Seife wird entweder für sich verwendet, oder sie wird durch Behandlung mit CO_2 in Carbonat und Fettsäure zerlegt, welch letztere in den Prozefs zurückgeht. (EP. 4920. 7/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 250.) BODL.

H. W. Hemingway, London, *Fabrikation von Eisenoxyd.* Zur Darstellung von venetianischem Rot und anderen hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden Pigmenten wird das Eisenvitriol vor der Erhitzung gewöhnlich gepulvert, es wird aber dadurch stellenweise überhitzt und verliert an Farbe. Der Vf. gieſst die stark eingedampfte Vitriollsg. nebst den Krystallen in Formen von der Gestalt der Retorten, in denen die nachfolgende Erhitzung erfolgen soll, taucht in die noch flüssige M. einen Metallstab als Handgriff, läfst erstarren und bringt dann die M. in die Retorten. Diese sind vertikal gestellt und so angeordnet, dafs zwischen je zweien ein Feuerungskanal sich befindet. Von oben wird das Sulfat eingeführt, und das entstandene Eisenoxyd fällt ab und wird unten von Zeit zu Zeit abgezogen. Dadurch wird der Prozefs kontinuierlich. Die sauren Dämpfe werden wie gewöhnlich abgeleitet. (EP. 4001. 23/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 163.) BODL.

I. V. Walton, Bollihope bei Darlington, *Verbesserungen in Apparaten für die Fabrikation von Bleiweifs.* Die vorgeschlagenen Apparate sollen eine Fabrikation, Vermahlung und Verpackung des nach der holländischen Methode fabrizierten Bleiweifs auf rein automatischem Wege ohne jede Handarbeit ermöglichen. (EP. 3116. 11/2. 93. und 16703. 5/9. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 163.) BODL.

W. S. Kilpatrick, Glasgow, *Verbesserte Methode zur Darstellung von Bleiglätte, Mennige und Kitt aus Bleiglanz oder anderen Bleierzen oder aus Bleisulfat.* Das durch Röstung von Bleiglanz erhaltene Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat oder letzteres für sich wird mit der äquivalenten Menge Alkalicarbonat oder Erdalkalicarbonat erhitzt; aus dem Produkt wird das entstandene Sulfat durch Schlämmen entfernt oder für Benutzung des Präparates als Kitt in demselben belassen und die Glätte wie gewöhnlich in Mennige verwandelt. (EP. 23548. 21/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 158.) BODL.

F. R. V. Baines, London, *Behandlung von Reis und anderen Körnerfrüchten zur Herstellung eines für Brau- und andere Zwecke verwendbaren Materials.* Man erhitzt einen Teil Reis mit 7 Teilen einer 0,5%igen Milchsäure- oder einer 0,05%igen Schwefelsäurelsg. eine halbe Stunde lang auf eine einem Dampfdruck von 50 Pfund entsprechende Temperatur. Sobald das Produkt mit Jod eine rötlich braune Färbung giebt, beendet man die Digestion, neutralisiert mit Kalkmilch, filtriert, dampft ein und trocknet in einem durch Dampf erhitzten Cylinder. Die getrocknete Masse wird abgekratzt und kann als Pulver aufbewahrt werden, ohne an der Luft Feuchtigkeit anzunehmen. Die gesamte Stärke des Reis soll auf diese Weise in Dextrin verwandelt werden. (EP. 4981. 7/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 268—69.) BODL.

M. N. D'Andria, Stretford, Lancaster, *Verbesserungen in der Fabrikation von Eisenoxydfarben.* Durch die hohe zur Zers. von Ferrosulfat erforderliche Temperatur wird der Farbenton ungünstig beeinflufst. Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure aus dem Ferrosulfat erfolgt bei niedrigerer Temperatur, wenn man ein Gemenge von Ferrosulfat mit Magnesiumsulfat erhitzt; letzteres wird durch Auswaschen nach der Erhitzung entfernt und das Eisenoxyd dadurch in fein verteiltem Zustande und mit mehr leuchtender Farbe gewonnen. (EP. 5349. 13/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **13**. 262.) BODL.

Schlufs der Redaktion: den 15. Mai 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 23. 6. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. D. van der Waals, *Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung.* Ein Auszug aus dieser Abhandlung läfst sich ihres rein mathematischen Inhaltes wegen an dieser Stelle nicht geben. (Z. physik. Chem. **13**. 657—725.) BODLÄNDER.

H. M. Goodwin, *Studien zur Volta'schen Kette.* Aus dem von OSTWALD aus dem Prinzip der virtuellen Energie bewiesenen Satz, dafs der Potentialunterschied zwischen einem Metall u. einer Flüssigkeit nur abhängig ist von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls, der diesem Metall entsprechenden Kationkonzentration u. einer von der Temperatur abhängigen berechenbaren Konstanten folgt, dafs die elektromotorische Kraft umkehrbarer Ketten mit gleichem Metall an beiden Elektroden nur von dem relativen Werte des osmotischen Drucks der Kationen an den zwei Elektroden abhängt und sich aus dem Werte der Konzentration der Kationen an den beiden Elektroden berechnen läfst. Um diese theoretischen Folgerungen experimentell zu prüfen, untersuchte Vf. Fälle geringer Kationkonzentration, d. h. Elektroden, in welchen ein Metall in eine gesättigte Lsg. eines seiner schwer l. Salze in Ggw. eines zweiten ll. Salzes mit identischem Anion eintaucht, z. B. Hg in HgCl u. $ZnCl_2$. Die Konzentrationen der Kationen lassen sich aus den NERNST'schen Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung namentlich aus dessen zweiten Prinzip berechnen. Der Vf. bestimmte die elektromotorischen Kräfte von Ketten, die nach dem Schema aufgebaut waren:

Tl Amalgam	Gesättigte Lsg. von TlCl in $xKNO_3$	Gesättigte Lsg. von TlCl in xKCl	Tl Amalgam

Die Ionenkonzentration des Tl ist in rein wss. Lsgg. von TlCl fast genau ebenso grofs, wie in Lsgg., die Kaliumnitrat enthalten. Dagegen nimmt die Menge der Tl-Ionen in der mit KCl versetzten gesättigten TlCl-Lsg. in einer nach dem zweiten Prinzip von NERNST berechenbaren Weise ab. Infolge dessen ist die Konzentration der Kationen an den beiden Elektroden eine verschiedene, und es läfst sich für verschiedene Konzentrationen von KCl die elektromotorische Kraft der Kette berechnen. Die Versuche, die sowohl mit KCl und KNO_3, als mit NaCl u. $NaNO_3$ als lösliche Elektrolyten angestellt wurden, ergaben, dafs der Theorie entsprechend der Strom in den Elektrolyten vom Chlorid zum Nitrat geht, dafs die elektromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung abnimmt, und dafs die Versuche mit den Kaliumsalzen dieselben Zahlen lieferten, wie die entsprechenden mit den Natriumsalzen. Dagegen war die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Zahlenwerten nicht sehr befriedigend. Die Ursache dieser Erscheinung sucht der Vf. darin, dafs das Massenwirkungsgesetz bei stark dissociierten Elektrolyten nicht anwendbar sei; trotzdem hält es der Vf. für wahrscheinlich, dafs das zweite Löslichkeitsprinzip von NERNST streng gültig sei. Die Widersprüche zwischen den Dissociationswerten aus Löslichkeits- u. Leitfähigkeitsmessungen sind dadurch zu erklären, dafs fälschlich gleiche Dissociationskonstanten für das schwer lösliche u. das zugesetzte Salz angenommen werden. Aus

den vom Vf. erhaltenen Zahlen läfst sich die Gültigkeit des ersten Prinzips, daſs der undissociierte Teil eines schwer löslichen Elektrolyten in einer gesättigten Lsg. desselben konstant bleibt, beweisen. Die Untersuchungsmethode des Vfs. kann auch für die Entscheidung der Frage nach der strengen Gültigkeit der NERNST'schen Löslichkeitsprinzipien herangezogen werden. Versuche mit Silber in Silberbromat und Kaliumnitrat und Kaliumbromat als ll. Elektrolyten ergaben eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter elektromotorischer Kraft.

Es wurden ferner Ketten vom Typus des Kalomelelementes untersucht, bei welchen der Depolarisator sehr schwer l. war. Die aus dem Prinzip der virtuellen Energie abgeleitete Formel für die elektromotorische Kraft zweier gegen einander geschalteter Kalomelelemente stimmt für den Fall sehr schwer l. Depolarisatoren genau mit derjenigen Formel überein, die NERNST unter der Annahme einer elektrolytischen Lösungstension bezüglich der Anionen berechnet hatte. Die Formel von NERNST ist nur ein Grenzfall der allgemeinen Formel und läfst sich auf Depolarisatoren mäfsiger Konzentration nicht anwenden. Die Potentialdifferenz wird immer ausschliefslich durch das Metall u. die Metallionen bedingt, und die Anionen spielen nur eine sekundäre Rolle. Aus der allgemeinen Formel werden mehrere Schlüsse gezogen, die experimentell ihre Bestätigung fanden. Es ergiebt sich aus diesen Verss., daſs das Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung nicht nur für mäfsig l., sondern auch für äufserst schwer l. Salze gilt.

Aus der elektromotorischen Kraft von Ketten des Typus:

$$Ag \quad xAgNO_3 \quad AgCl \text{ in } xKCl \quad Ag$$

läfst sich auch die Löslichkeit sehr schwer l. Salze berechnen, die elektromotorische Kraft ist abhängig von der Konzentration der Silberionen in der Silbernitrat- und in der Chlorkaliumlsg. Die Berechnung läfst sich genau nur durchführen für sehr schwer l. Depolarisatoren, giebt aber von Konzentrationen, die unter 10^{-5} sind, genauere Resultate, als die Bestimmung der Löslichkeit aus der Leitfähigkeit. Es wurden erhalten für die Löslichkeit von Chlorsilber bei 25° $1{,}25 \times 10^{-5}$, für Bromsilber $6{,}6 \times 10^{-7}$ und für Jodsilber $0{,}97 \times 10^{-8}$. Der Wert für Chlorsilber stimmt mit dem von KOHLRAUSCH und ROSE, sowie von HOLLEMANN aus der Leitfähigkeit der wss. Lsgg. bestimmten ziemlich überein, ist bei Bromsilber und noch mehr bei Jodsilber aber um ein Vielfaches seines Wertes kleiner, als die aus der Leitfähigkeit bestimmten Gröfsen. Die Bestimmungen aus der elektromotorischen Kraft erscheinen zuverlässiger, als die aus der Leitfähigkeit für Körper von äufserst minimaler Leitfähigkeit, weil geringe Verunreinigungen die Leitfähigkeitsbestimmungen sehr wesentlich, die Bestimmungen der elektromotorischen Kraft kaum beeinflussen. Für Thalliumbromür ist die aus der Leitfähigkeit berechnete Löslichkeit 0,002 genau gleich der analytisch bestimmten u. nur wenig gröfser, als die elektromotorisch bestimmte Löslichkeit. (Z. physik. Chem. **13**. 577—656. Leipzig. Lab. v. OSTWALD.) BODLÄNDER.

A. Ghira, *Atomistische Brechung einiger Elemente.* 1. *Antimon.* Zwei Verss. mit *Antimontrichlorid*, $SbCl_3$, ergaben:

Formel n		Formel n^2	
23,69	25,27	14,18	13,01

Die Resultate stimmen nicht ganz überein. Es scheint, als ob das Brechungsvermögen mit der Konzentration zunähme. (Das Trichlorid war in Bzl. gelöst.) GLADSTONE hat für das Trichlorid 31,8, für das Pentachlorid 24,5 und HAAGEN für das Pentachlorid 25,61 gefunden. Die GLADSTONE'sche Zahl scheint dem Vf. zu hoch, das Antimon hat in dem Tri- und Pentachlorid wahrscheinlich dieselbe Brechung:

Triphenylstibin, $Sb(C_6H_5)_3$. Atomistische Brechung nach der Formel n 31,51, nach n^2 17,70. — *Triphenylstibinchlorid*, $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$:

Formel n			Formel n^2		
33,24	31,61	29,25	16,18	15,34	13,74

2. *Blei. Bleiacetat*, $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Atomistische Brechung des Bleies nach der Formel n 23,04, nach n^2 12,89. — *Bleitetraäthyl*, $Pb(C_2H_5)_4$, n 33,75, n^2 17,87. Der starke Unterschied in der Brechung des Metalles, je nachdem man sie aus dem Salz oder aus der Äthylverb. ableitet, ist bemerkenswert. — 3. *Zinn. Zinnchlorür*, n 29,98, n^2 15,70. — *Zinntetramethyl*, $Sn(CH_3)_4$, n 35,75, n^2 19,33. — *Zinntetraäthyl*, n 26,36, n^2 14,12. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 322—38. [1/4.*].) SACHSSE.

E. Seelig, *Zur Nomenklatur der organischen Chemie.* Vf. verteidigt einige Nomenklaturänderungen, die er sich in seinem Werke erlaubt hat. Für Pyridin, Chinolin etc. hat derselbe beispielsweise die Bezeichnungen o-m-p-Derivate statt α-β-γ- in Anwendung gebracht. (J. pr. Chem. **49**. 407—8. 17/4.) FROMM.

W. Nernst, *Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht.* Offenbar wirkt die gegenseitige Anziehung der elektrostatischen Ladungen der positiven u. negativen Ionen dahin, daſs sie zum elektrisch neutralen Molekül zusammentreten; man muſs annehmen, daſs anderweitige Kräfte, deren Natur uns noch unbekannt ist, auf Trennung hinarbeiten, und daſs die Konkurrenz dieser entgegengesetzt wirkenden Kräfte das Dissociationsgleichgewicht bedingt. Schwächt man die elektrostatischen Kräfte, so muſs die Dissociation zunehmen; nun lehrt die Elektrostatik, daſs jene der Dielektrizitätskonstanten des betreffenden Mediums umgekehrt proportional sind, und es folgt so, daſs die elektrolytische Dissociation um so stärker sein muſs, je gröſser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Folgende Zusammenstellung enthält die experimentelle Bestätigung obigen Satzes:

Medium	Dielektrizitätskonst.	Elektrolytische Dissociation
Gasraum	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnl. Temperatur.
Benzol	2,3	Äuſserst geringes, aber sicher vorhandenes Leitungsvermögen weist auf spurenweise Dissociation hin.
Äther	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol	25	Starke Dissociation.
Wasser	80	Sehr starke Dissociation.

Diese u. eine Reihe anderer Beispiele machten einen Parallelismus zwischen der dissociierenden Kraft und dem dielektrischen Vermögen der Lösungsmittel zweifellos; aber ebenso sicher ist, daſs dabei noch andere Faktoren im Spiel sind. (Z. physik. Chem. **13**. 531—36. 6/7. Göttingen.) NERNST.

W. Nernst, *Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn Retgers.* Vf. nimmt eine von RETGERS unrichtig zitierte Stelle seines Lehrbuches der theoretischen Chemie in Schutz. (Z. physik. Chem. **13**. 537—38. 6/4.) NERNST.

U. Dühring, *Prioritätsreklamation gegenüber Herrn E. Colot und Herrn S. Young, betreffend das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen.* Vf. weist darauf hin, daſs das von COLOT kürzlich aufgestellte, von YOUNG als unzutreffend zurückgewiesene (**93**. I. 147) Siedegesetz bereits 1878 vom Vf. aufgefunden worden sei (worauf übrigens bereits in diesem Ref. aufmerksam gemacht worden war. D. Ref.). Vf. meint ferner, die Brauchbarkeit des obigen, von anderen Autoren wiederholt zurückgewiesenen Gesetzes aufrecht erhalten zu können. (Z. physik. Chem. **13**. 492—99. 6/4. Neuendorf.) NERNST.

C. E. Linebarger, *Über die Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speziell krystallwasserhaltiger Salze.* Wenn man ein krystallwasserhaltiges Salz mit einem Lösungsmittel behandelt, in welchem das betreffende Salz unl., W. aber l. ist,

so muſs die Wasseraufnahme seitens des Lösungsmittels um so gröſser sein, je gröſser die Dissociationsspannung des Salzes ist (NERNST, Theoret. Chemie 1893, S. 524). Vf. hat diesen Satz experimentell in der Weise geprüft, daſs krystallwasserhaltige Salze in dem mit Ä. beschickten BECKMANN'schen Siedeapparat gekocht wurden; dann ist die Erniedrigung des Siedepunktes des Ä. ein Maſs für das von ihm dem Salze entzogene W. Die Dampfspannung des in Ä. gelösten W. ist nun aber aus den Verteilungsgesetzen (NERNST, **91**. II. 406) berechenbar, und da letztere gleich der Dissociationsspannung des Salzes sein muſs, so kann man auch diese finden.

Bei Ausführung der Messung is es weder nötig, den im Apparat befindlichen Ä., noch die Menge des hinzugefügten Salzes zu bestimmen, weil die Siedepunktsänderung von diesen Mengenverhältnissen unabhängig ist. Die gefundenen Resultate vergleicht Vf. mit den 1887 von FROWEIN erhaltenen und findet sie mit den seinigen in guter Übereinstimmung; nur Eisensulfat gab sehr unregelmäſsige Siedepunktsänderungen, die sich vermutlich aus einer chemischen Einw. des Salzes auf Ä. erklären dürften. — Die an diesem speziellen Falle vom Vf. erhaltenen Resultate können dahin erweitert werden, daſs häufig Dissociationsspannungen, besonders solche von sehr kleinem Betrage, einfacher und genauer anstatt mittels direkter Druckmessung sich indirekt aus Löslichkeitsbestimmungen werden ermitteln lassen. (Z. physik. Chem. **13**. 500—8. 6/4. Physik. Inst. Göttingen.) NERNST.

J. J. van Laar, *Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Wasser und deren Minimalwert.* WIJS hat (**93**. II. 1047) aus der Verseifungsgeschwindigkeit die Zahl $1{,}2 \times 10^{-7}$ für die Dissociation des W. erhalten. Der Vf. zeigt, daſs man die Menge des verseiften Esters als eine Funktion der Zeit ausdrücken kann, und entwickelt die hierfür erforderlichen Gleichungen. Es wird die Annahme gemacht, daſs in dem W. auſser den durch Dissociation des W. entstandenen H-Ionen auch noch andere H-Ionen enthalten seien, und die Menge der letzteren wird berechnet. Es wird ferner die Annahme gemacht, daſs der Ester freie Essigsäure enthielt. Eine Vergleichung der berechneten mit der beobachteten Verseifungsgeschwindigkeit ergab eine genügende Übereinstimmung. Die von ARRHENIUS aus der Hydrolyse von Salzen berechnete Zahl 6×10^{-7} für die Dissociation das W. ändert sich auch bei genauerer Berechnung der Versuchsdaten nicht. Der Unterschied der beiden von ARRHENIUS und von WIJS gefundenen Zahlen rührt wahrscheinlich von Verunreinigungen des für die Hydrolyse benutzten W. her. (Z. physik. Chem. **13**. 736—56. Middelburg.) BODLÄNDER.

H. Le Chatelier, *Die gegenseitige Löslichkeit der Salze.* In dem Falle, daſs die beiden zusammengeschmolzenen Salze weder als isomorphe Mischung, noch als Doppelsalz, sondern einzeln im reinen Zustande auskrystallisieren, kann man das Gesetz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung wenigstens in erster Annäherung auf jede Komponente anwenden; man erhält so zwei Kurven:

$$\text{I.}\quad 0{,}002 \log \text{nat}\ s + \frac{L}{f} = \frac{L}{t_0},$$

$$\text{II.}\quad 0{,}002 \log \text{nat}\ (1-5) + \frac{L'}{f} = \frac{L'}{t_0'},$$

worin L und L' die Schmelzwärmen, t_0 und t_0' die Gefriertemperaturen und s die Löslichkeit (Anzahl Moleküle des gelösten Salzes durch Gesamtzahl der Lsg.) des einen Salzes, $1-s$ demgemäſs die des anderen bedeuten (vgl. auch SCHRÖDER, **93**. II. 6). Im Schnittpunkt der beiden Kurven liegt das sogen. entaktische Gemisch.

Vf. findet das wohlbekannte Resultat bestätigt, daſs die beiden Kurven ziemlich nahe gerade Linien sind. Für die Schmelzwärme berechnet Vf. bei NaCl 12,6, bei

Li_2SO_4 5,68 Cal., welche Zahlen direkt geprüft werden sollen. (C. r. **118**. 709 bis 713. [27/8.*].) NERNST.

L. Natanson, *Über die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion.* Mathematische Betrachtungen über die Energieumwandlung vom Standpunkt des MAXWELL'schen Geschwindigkeitsgesetzes, die zu keinen einfachen Resultaten führen und deshalb einen kurzen Auszug nicht gestatten. (Z. physik. Chem. **13**. 437—44.) NERNST.

Julius Thomsen, *Über den wahrscheinlichsten Wert der aus den von Stas durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte.* Für das Verhältnis $O_8 : Ag$ liegen 10 Versuchsgruppen von STAS vor, aus denen sich 5 von einander unabhängige Werte dieses Verhältnisses ergeben. Der Mittelwert dieser 5 Zahlen ist 0,444733, u. daraus folgt für O = 16, Ag = 107,9299. Eine Diskussion des Wertes der Versuchsreihen, durch welche das Verhältnis von Ag zu anderen Elementen von STAS festgestellt wurde, ergiebt als wahrscheinlichste Werte für O = 16:

Ag	Cl	Br	J	S
107,9299	35,4494	79,9510	126,8556	32,0606
Pb	**K**	**Na**	**Li**	**N**
206,9042	39,1507	23,0543	7,0307	14,0396.

Aus diesen Zahlen, sowie aus den von STAS und von VAN DER PLAAT's (**93**. II. 250) berechneten bestimmt der Vf. die Verhältnisse, die für die von STAS untersuchten Reaktionen folgen würden, wenn die vom Verfasser, von STAS oder von VAN DER PLAAT's berechneten Zahlen die richtigen wären, und vergleicht die Verhältnisse mit den von STAS experimentell gefundenen. Es ergiebt sich, dafs die aus VAN DER PLAAT's Atomgewichten berechneten Zahlen eine im Mittel viermal so grofse Abweichung von den gefundenen Zahlen zeigen, als die aus des Vfs. Zahlen berechneten. Auch die von STAS berechneten Zahlen ergeben gröfsere Abweichungen von den Versuchsresultaten als des Vfs. Zahlen. — Unter Zugrundelegung der neuberechneten Werte der Atomgewichte für Cl und N folgt aus dem vom Verfasser bestimmten Verhältnis $NH_3 : HCl$ H = 0,9992. (Z. physik. Chem. **13**. 726—35. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen. 1. Mitteilung: Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther. (Mit einer Textfigur.)* Um das Molekulargewicht von in Kautschuk gelöstem Ä. zu bestimmen, untersuchte Vf. seine Verteilung zwischen Kautschuk und W. Zu in W. gelöstem Ä. wurden kleine Stücke Kautschuk gethan und die dadurch bewirkte Abnahme der Konzentration mit Hilfe des Gefrierapparates bestimmt. Das Gleichgewicht stellte sich auffallend schnell, nämlich bereits nach einigen Stunden, her; offenbar ist die Diffusionsgeschwindigkeit von in Kautschuk gelöstem Ä. recht beträchtlich.

Es ergab sich nun, dafs bei 0° die Konzentration des Ä. im W. der Quadratwurzel aus der Konzentration des Äthers im Kautschuk nahe proportional ist; aus den Gesetzen der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ist zu schliefsen, dafs der in Kautschuk gelöste Ä. grofsenteils aus Doppelmolekülen besteht. Bei höheren Temperaturen (16—18°) zeigt sich, dafs die Quadratwurzel aus der Konzentration des Ä. im Kautschuk merklich langsamer mit steigender Konzentration anwächst, als der Konzentration des Ä. im W. proportional; daraus ist zu schliefsen, dafs hier nicht unerhebliche Mengen von einfachen Molekülen neben den Doppelmolekülen im Kautschuk vorhanden sind. Es war sogar möglich, durch Anwendung der Verteilungssätze nachzuweisen, dafs für die Dissociation der Doppelmoleküle des Ä. in einfache, in „fester Lösung" die bekannten Dissociationsgesetze gültig sind, wonach die Konzentration der einfachen Moleküle der Quadrat-

wurzel aus derjenigen der Doppelmoleküle proportional ist. Damit ist zum ersten Male ein strenger experimenteller Nachweis geführt worden, dafs in der That die für die flüssigen Lsgg. abgeleiteten Gesetze ohne weiteres auf die festen zu übertragen sind. — Vf. beabsichtigt, in ähnlicher Weise das Gleichgewicht zwischen Paraffin, W. u. Ä. zu untersuchen. (Z. physik. Chem. **13**. 445—59. 6/4. [Januar.] Lab. Marburg.) NERNST.

Anorganische Chemie.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze.* Zur Revision der Angaben von PASTEUR, FILHOL, GIRARD, KÜHN, BLOXAM, STEIN und SIMON über Arsenite, welche teils lückenhaft sind, teils Widersprüche zeigen, wurde die Bildung und Zus. der Metallarsenite einem eingehenden Studium unterworfen. Das saure arsenigsaure Kalium wurde dargestellt, indem man in eine sd. konz. Lsg. von reinem Kaliumcarbonat Arsenigsäureanhydrid in kleinen Mengen bis zur Sättigung eintrug und die Fl. mit absol. A. überschichtete. Nach einigen Tagen krystallisierte das Salz $K_2O.2As_2O_3 + H_2O$ aus. — Kupfersalz. Dasselbe wurde schon von BLOXAM aus $CuSO_4$ u. arsenigsaurem Kali erhalten. Zur Reinigung wird es in Salzsäure gel. und mit Kalihydrat wieder gefällt. Zus. $2CuO.As_2O_3$. Hellgrünes, amorphes Pulver. Die blaue Lsg. in Kalilauge zers. sich schnell unter Abscheidung von Kupferoxydul u. Bildung von Arsensäure. Sehr beständig ist dagegen die Lsg. in NH_3. Wird dieselbe mit A. überschichtet, so scheiden sich kleine blaue Krystalle aus, deren Zus. nach GIRARD $3CuO.As_2O_5 + 3NH_3 + 4H_2O$ ist. — Quecksilberoxydsalz, $2HgO.As_2O_3$, bildet eine gelblichweifse, am Licht zersetzliche Masse, welche durch Säuren auch beim Kochen nicht, durch KOH, NH_3 und K_2CO_3 dagegen momentan zers. wird. — Quecksilberoxydulsalz, $Hg_2O.As_2O_3$, ein gelblicher, am Licht sich zersetzender Nd., welcher mit überschüssigem Kaliumarsenit Quecksilberoxydul, bezw. Quecksilber abscheidet. — Silbersalz, $3Ag_2O.As_2O_3$, hellgelbe Nadeln, schon früher auf verschiedenen Wegen dargestellt; zers. sich im Sonnenlicht unter Grünfärbung, welche durch die Abscheidung von Silberoxyd, bezw. met. Silber bedingt wird. Kalilauge fällt beim Erwärmen ein Gemenge von Silber u. Silberoxyd im Verhältnis 4 : 1. Ebenso wirkt Ammoniak auf das trockene krystallinische Salz, während bei der Einw. auf den frisch gefällten Nd. GIRARD's Doppelsalz, $2Ag_2O.As_2O_3 + 4NH_3$, entsteht. — Bleisalze. Auf neutrales Bleiacetat wirkt Kaliumarsenit unter Bildung eines weifsen Nd., $2PbO.As_2O_3$, welcher von beigemengter arseniger Säure durch Lösen in Essigsäure u. Wiederausfällen mit NH_3 befreit wird. Aus basischem Bleiacetat wird die Verb. $3PbO.As_2O_3$ erhalten, welche bereits STRENG u. KÜHN auf anderem Wege dargestellt haben. — Zinnsalze. Aus Zinnchloridlsg. fällt Kaliumarsenit einen weifsen, voluminösen, beim Trocknen gelblich werdenden Nd. der Zus. $5SnO_2.2As_2O_3$, aus Zinnchlorürlsg. einen weifsen, käsigen Nd., $3SnO.2As_2O_3$. Letzterer wird beim Erhitzen in Zinndioxyd, Arsen und arsenige Säure verwandelt; analog wirken Salzsäure und Kalilauge. — Titanylsalz, ein sandiges, krystallinisches Pulver der Zus. $5TiO_2.2As_2O_3$, ist sehr beständig und dem Zinnoxydarsenit ganz analog. — Goldsalz, $3Au_2O.As_2O_3$, ein purpurrotes Pulver, welches sich am Licht und beim Erwärmen schwärzt. — Platinsalz, $PtO_2.A_2O_3$, und Palladiumsalz, $PdO_2.As_2O_3$, sind hellgelbe Massen. — Chromsalz. Aus konz. Lsgg. von Chromsulfat und Kaliumarsenit fällt beim Erwärmen auf 100° ein Gemenge von Chromarsenit, $Cr_2O_3.As_2O_3$, und arseniger Säure. Ersteres wird durch Lösen in HCl und Ausfällen mit NH_3 gereinigt und ist eine dunkelgrüne, in KOH l. Masse. — Uransalz, $UO_2.As_2O_3$, ist ein hellgelbes, in NH_3 unl., in KOH swl. Pulver. — Aluminiumsalz, $Al_2O_3.As_2O_3$, wird gallertartig gefällt; es ist zl. in W., ll. in Säuren u. NaOH. THOREY hat aus

Aluminiumsulfat u. Bariumarsenit ein krystallisierendes Aluminiumarsenit erhalten. — Das Eisenoxydulsalz, $FeO.As_2O_3$, ein grünlich-weifser Nd., oxydiert sich leicht, wird von Cyankalium nicht verändert. — Das Eisenoxydsalz ist gelb u. wird in feuchtem Zustande an der Luft rotbraun. Frisch gefällt, lösen sich die Eisensalze in NH_3; Kalilauge fällt die Hydroxyde in unreinem Zustande. — Nickelsalz, $3NiO.2As_2O_3$, und Kobaltsalz, $3CoO.2As_2O_3$, hellgrüner, bezw. amethystfarbener Nd., sind schon von GIRARD erhalten worden. — Manganoxydulsalz, ein schneeweifser, käsiger Körper der Zus. $3MnO.2As_2O_3$, von STEIN aus Manganoxydulsalzen mittels ammoniakalischer Lsg. von arseniger Säure erhalten. — Das Magnesiumsalz, $3MgO.As_2O_3$, ein weifses Pulver, ist identisch mit dem von STEIN aus Magnesiumammoniakdoppelsalzen mit arseniger Säure dargestellten Salz. — Das Zinksalz, $3ZnO.As_2O_3$, krystallisiert aus seiner Lsg. in NH_3 in nadelförmigen Krystallen. BLOXAM stellte es dar, indem er eine ammoniakalische Lsg. von Zinksulfat in Chlorammonium mit einer wss. Lsg. von arseniger Säure fällte. In Säuren ist es unzersetzt l. — Das Kadmiumsalz fällt als schleimiger, freie arsenige Säure enthaltender Nd. aus. Zus.: $2CdO.As_2O_3$. Alkalien greifen es nicht an, Säuren lösen es unzersetzt auf. — Das Bariumsalz, ein weifser, flockiger Nd. der Zus. $BaO.2As_2O_3$, ist ll. in W., ebenso das Strontiumsalz, $3SrO.2As_2O_3$, und das Calciumsalz, $3CaO.2As_2O_3$. Neben diesem Salz erhielt STEIN beim Fällen von Kalkwasser mit wss. arseniger Säure noch die Verb. $2CaO.As_2O_3$.

In den meisten Fällen tritt bei der doppelten Umsetzung der Metallsalze mit Kaliumarsenit freie Säure auf. Eine Ausnahme war nur zu konstatieren bei der Einw. von $K_2O.2As_2O_3$ auf $HgNO_3$, $FeSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$. Der Verlauf der Rkk. wurde in jedem einzelnen Falle quantitativ verfolgt. Die Resultate sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. (Ber. Dtsch. chem Ges. **27**. 1019—36. 23/4. [9/4.].) MEYER.

C. Montemartini, *Dimorphismus des Kaliumfluorborats.* Setzt man zu einer hinreichend konz. Lsg. von Fluorwasserstoff Borsäure u. dann genügend K-Carbonat, um das ganze Bor in Fluorborat zu verwandeln, so scheidet sich dieses Salz gelatinös ab u. bleibt auch so, wenn man die ganze Lsg. mit dem Nd. kocht. Sammelt man dann die Gallerte auf einem Filter, preſst gut aus u. bringt zum Trocknen auf 100°, so verwandelt sich die Gallerte in ein krystallinisches Pulver, dessen einzelne sehr kleine Krystalle monometrisch sind. Von derselben Form erhält man das Salz, wenn man das nach der geschilderten Art erhaltene Salz in W. bis zur Sättigung l. und dann rasch filtriert. Auf dem Filter scheidet sich ein krystallinisches Pulver in derselben Form ab. Die zweite Form des Fluorborats erhält man bei der langsamen Verdunstung seiner Lsg. Diese Krystalle sind trimetrisch und gestatteten trotz ihrer Kleinheit wegen ihrer guten Ausbildung u. wegen des Glanzes ihrer Flächen genaue Messungen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 339—42. [1/4.*].) SACHSSE.

Th. Poleck, *Über Natriumsuperoxyd.* Quecksilber-, Silber- u. Goldsalze werden von Na_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung reduziert. Die Platinsalze werden erst nach Zusatz eines Silbersalzes reduziert. Aus Eisensalzen wird Ferrihydroxyd gefällt, dagegen aus Mangan- und Kobaltsalzen MnO_2, resp. Co_2O_3. Übermangansäure wird zu MnO_2 reduziert, Cr_2O_3 wird zu CrO_3 oxydiert, Uransalze geben Natriumperuranat, $U_2O_8Na_4 + 8H_2O$; beim längeren Kochen der Lsg. dieses Salzes entwickelt sich Sauerstoff, u. es scheidet sich das in W. unl. Natriumuranat, $U_2O_7Na_2$, ab. Wismuthydroxyd und seine Salze werden durch Na_2O_2 zu Wismutsäure oxydiert. Ferridcyankalium wird energisch zu Ferrocyankalium reduziert. Die Trennung und quantitative Bestimmung von Eisen u. Chrom einerseits, von Mangan u. Chrom anderseits vollzieht sich leicht und glatt auf nassem Wege und giebt gute Resultate. Ebenso läſst sich die Analyse und Trennung von Zinn, Antimon und Arsen in den durch H_2S gefällten und dann in Schwefelammonium gelösten Sulfiden schnell bewerkstelligen. Die Oxydation der Metalle und des Schwefels ist eine vollständige. Bei

toxikologischen Unterss. gestattet die Methode die sofortige Anwendung des MARSH'schen Apparates. Die Aufschliefsung von Kiesen und Blenden geht bei Anwendung gleicher Teile Na_2O_2 u. Na_2CO_3 vollständig u. glatt vor sich, nur werden Silber-, Platin- und Nickeltiegel dabei stark angegriffen. Ein Platintiegel verlor bei jeder Operation 0,05—0,1 g an Gewicht. Durch Einw. von Na_2O_2 auf PbO bei Ggw. von W. entsteht nicht das Natriumorthoplumbat, sondern das Metaplumbat, $PbO_3Na_2 + 4H_2O$. Die Darst. des Orthoplumbates $Pb(ONa)_4$ gelang bisher nicht. Jod wird beim Erhitzen mit Na_2O_2 in das saure Natriumperjodat, $J_2O_6H_3Na_2$, übergeführt. Die Oxydation von Kohlenstoffverbb. in alkohol. Lsg. mit Na_2O_2 scheint gute Resultate zu versprechen, da A. von diesem Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, während Ä. sich sofort entflammt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1051—53. 7/5. [9/4.*] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) MEYER.

P. Donnini, *Kolloidales Zinksulfid.* Die bekannte Thatsache, dafs Schwefelzink beim Filtrieren und Auswaschen sehr leicht durch das Filter geht, erklärt Vf. dadurch, dafs nach dem Auswaschen der vorhandenen l. Salze das Schwefelzink in einen kolloidalen Zustand übergeht, den man, wie auch überall empfohlen wird, durch Zusatz eines Salzes zum Waschwasser wieder aufheben kann. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 219—22. 15/4. Pisa.) SACHSSE.

Bohuslav Brauner, *Fluoplumbate und freies Fluor.* Behandelt man Bleisuperoxyd mit Fluorwasserstoffsäure und mit deren saurem Kaliumsalz, so erhält man das *Fluoplumbat*, $3KF.HF.PbF_4$, in farblosen Nadeln, die dem monoklinen, von MARIGNAC dargestellten Salz $3KF.HF.SnF_4$, isomorph sind. Beim Erhitzen auf 230° verliert das Bleisalz Fluorwasserstoff und *entwickelt* bei höherer Temperatur *Fluor*. Behandelt man das Fluoplumbat mit konz. H_2SO_4, so erhält man eine gelbe Substanz, die anscheinend Bleitetrafluorid ist. (London Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 200. 27/4.) BODLÄNDER.

U. Antony und **G. Sestini**, *Quecksilbersulfür*, Hg_2S. Vff. weisen nach, dafs das Quecksilbersulfür thatsächlich besteht und durch Einw. von H_2S auf ein Mercurosalz bei Temperaturen unter 0° erhalten werden kann. Das Sulfür ist nur unter 0° beständig, darüber zerfällt es in Quecksilbersulfid und Quecksilber. Diese Resultate stimmen vollständig mit den Angaben von SEFSTRÖM und BRANDE, soweit diese den Vff. aus den Lehrbüchern von BERZELIUS und von GMELIN-KRAUT (1875) zugänglich waren, überein. (Gaz chim. ital. **24**. I. 193—98. 15/4. Pisa.) SACHSSE.

Organische Chemie.

H. Schwanert, *Öl der Samen von Bilsenkraut.* Ein von MARSSON aus Hyoscyamus niger (mit sd. A.) extrahiertes fettes Öl war schwach gelblich grün, neutral, geruchlos, D^{15}. 0,9291 und gehörte zu den nicht trocknenden Ölen. Hauptsächlich bestand es aus Oleïn, enthielt wenig Palmitin, Spuren färbender Stoffe, war frei von Alkaloiden. Das Bilsensamenöl lieferte nach sechs Bestimmungen eine Jodzahl von 154,5—157,6, im Mittel 156,25, nach GANTTER's Verfahren (**92**. II. 805) 60,44 bis 66,94 als Jodzahl. Die Ölsäure des Bilsensamenöls ist nicht identisch mit der Leinölsäure, das gefundene Palmitin ist kein Glycerid der Daturinsäure, wie dies bei der verwandten Abstammung von Hyoscyamus u. Datura anzunehmen war. (Arch. der Pharm. **232**. 130—66. 31/3. [14/2.] Greifswald.) PROSKAUER.

W. Lossen, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Äthoxylamin auf Oxaläther. (Nach Versuchen von* **P. Behrend** *und* **F. Schäfer**.*)* H. LOSSEN erwähnt in seiner Arbeit über Oxalhydroxamsäure (Ann. Chem. **150**. 322) einige Beob-

achtungen über eine mit dieser isomere Säure. Dieselbe ist nunmehr in der Form einiger Salze isoliert worden. Salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) wurde in gesättigtem Barytwasser (1 Mol.) gelöst u. Oxaläther (1 Mol.) zugesetzt. Das durch allmähliche Neutralisation erhaltene Ba-Salz hat die Zus. $(C_2H_3N_2O_4)_2Ba$, während dasjenige der Oxalhydroxamsäure der Formel $C_2H_3N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ entspricht. Es explodiert bereits bei 60° mit grofser Heftigkeit. Das Silbersalz, $C_2H_2N_2O_4Ag_2$, explodiert schon bei 50°, ebenso das Calciumsalz, $C_2H_2N_2O_4Ca + 4H_2O$, u. das Kupfersalz, welches annähernd der Formel $C_2H_2N_2O_4Cu + H_2O$ entsprach. Diese Salze unterscheiden sich von denjenigen der bekannten Oxalhydroxamsäure teils durch ihre Zus., teils durch ihre grofse Unbeständigkeit und die Leichtigkeit, mit welcher sie explodieren, am meisten aber dadurch, dafs sich aus ihnen die gut charakterisierte, schwer l., krystallinische, verd. Mineralsäuren gegenüber beständige Oxalhydroxamsäure nicht abscheiden liefs.

Verss., die Ausbeuten bei der Darst. der Oxalhydroxamsäure nach H. Lossen zu verbessern, hatten kein günstiges Ergebnis. Am besten läfst man 1 Mol. Oxaläther in 3 Mol. freies Hydroxylamin (nach Lobry de Bruyn dargestellt), in Methylalkohol gelöst, eintropfen. Am geeignetsten erwies sich eine 4%ige Lsg. Der gröfste Teil der Hydroxamsäure scheidet sich als Hydroxylaminsalz ab, der Rest kann mit alkohol. NH_3 gefällt werden.

Salze u. Derivate der Hydroxyloxaminsäure (Oxalmonohydroxamsäure). Die Salze dieser Säure erhält man, indem man entweder zu einer Lsg. von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat 2 Mol. alkohol. Kalilauge giebt, das ausgeschiedene KCl entfernt, dann 1 Mol. Oxaläther zufügt u. mit alkohol. Kali- oder Natronlauge fällt, oder indem man zunächst den Äthyläther darstellt (eine 13%ige Hydroxylaminlsg. [1 Mol.] wird zu dem mit dem gleichen Vol. absol. A. verd. Oxaläther zugetropft) und denselben mit alkohol. Kalilauge verseift. Das K- u. Na-Salz, $C_2H_2NO_4Na(K)$, ist aufserordentlich explosiv. Ein anderes, ebenfalls sehr explosives K-Salz, hatte die Zus. $C_2H_2NO_4K_2 + {}^1/_2H_2O$, das entsprechende Bleisalz C_2HNO_4Pb. *Hydroxylaminsäuremethyläther.* Derselbe ist sehr hygroskopisch. F. 120°. Sein Verhalten gegen Basen ist insofern abweichend von dem der Äthylverb., als Salzbildung ohne Austritt der Methylgruppe stattfindet. Saures Natriumsalz, $C_3H_4NO_4Na + C_3H_5NO_4$, aus dem Äther mit Natriummethylat gewonnen, ein ll. hygroskopisches, beim Erhitzen verpuffendes Salz. Ammoniumsalz, $C_3H_5NO_4.NH_3$, krystallin. Pulver, ll. in W., unl. in A. Aus der Lsg. dieses Salzes in wss. NH_3 schied sich ein Körper, $C_2H_7N_3O_3$, ab, welcher das von Hantzsch beschriebene Ammmonsalz der *Oxaminhydroxamsäure* ist (S. 865). Entsprechend entsteht das Hydroxylaminsalz.

Äthoxylamin und Oxaläther. *Oxalhydroxamsaures Äthyl*, $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$, aus 1 Mol. Oxaläther und 2 Mol. Äthoxylamin, F. 153°, wl. in W., ll. in Ä. u. Bzl., unl. in CS_2, hat sauren Charakter. Dargestellt und analysiert wurden die Salze von Na, K (sehr hygroskopisch), Zn, Cu, Ag, alle von der Form $C_6H_{10}N_2O_4R$. Der Methyläther, ein gelblich gefärbtes Öl, erstarrte zum Teil.

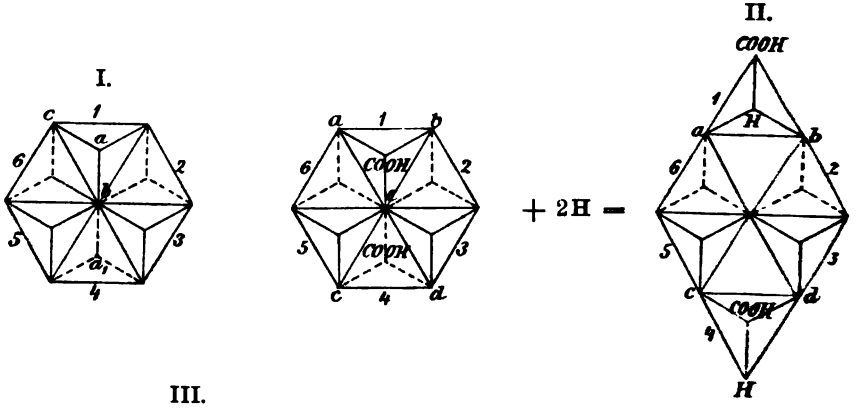
Das Prod. der Einw. von Jodäthyl auf benzhydroxamsaure Salze ist identisch mit dem der Einw. von Benzoylchlorid auf Äthoxylamin. Die Einw. von Jodäthyl auf oxalhydroxamsaures Silber führte dagegen nicht zu einer zweifach, sondern zu einer vierfach äthylierten Oxalhydroxamsäure der Verb. $C_2N_2O_4(C_2H_5)_4$, einem klaren Öl, welches nicht erstarrte. Die entsprechende Methylverbindung, $C_2N_2O_4(CH_3)_4$, ist ebenfalls ein Öl. Auf Oxalhydroxamsäure selbst wirkt Jodäthyl nicht ein. Auch Essigsäureanhydrid war ohne Einwirkung. Benzoylchlorid liefs die trockene Säure unverändert, bei Ggw. von Kalilauge entstand Dibenzhydroxamsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1105—14. 7/5. [19/4.] Königsberg.) Meyer.

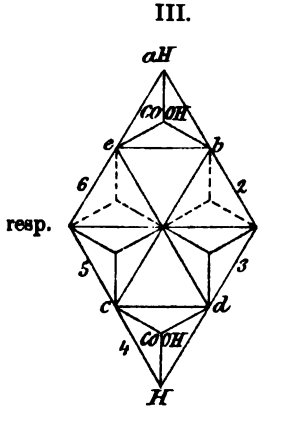
W. Vaubel, *Der Benzolkern.* In einer Zusammenstellung der Ansichten über

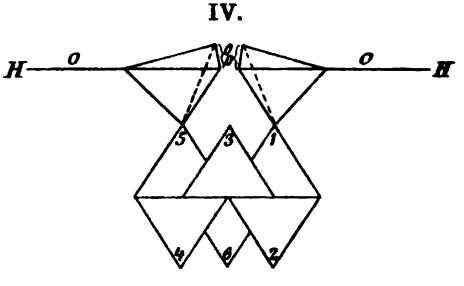
die Konstitution des Benzolkerns stellte Vf. die Forderungen auf, welche hauptsächlich von einer Formel desselben erfüllt werden müssen.

1. Als weitere an eine Hypothese über die Konfiguration des Benzolkerns zu stellende Forderungen ergeben sich: 1. Für die Ortho- und Paraverbindungen mufs etwas Gemeinsames angenommen werden, das sie vor den Metaverbindungen, von welchen sie sich durchaus unterscheiden, auszeichnet. — 2. Es müssen die in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome in einem eigentümlichen abhängigen Verhältnisse zu einander stehen.

Diesen Forderungen entsprechen u. a. folgende Thatsachen: ad. 1. Bei der Darst. gewisser Disubstitutionsprodukte traten nur Ortho- und Paraderivate auf, bei anderen nur Metaverbb. Ferner wird das Halogen im Benzolmolekül verhältnismäfsig leicht durch Ammoniak oder ein primäres Amin aus seiner Stellung verdrängt, wenn sich negative Gruppen (NO_2, COOH etc.) in o- und p-Stellung zu demselben befinden. Nimmt eine der negativen Gruppen die m-Stellung ein, so kann das Halogen aus dem Benzolkerne nicht mehr herausgenommen werden.







ad 2. Resorcin und m-Phenylendiamin nehmen drei Atome Brom in o- und p-Stellung auf; dagegen geschieht dieses nicht von den betr. p-Verbb. Hydrochinon und p-Phenylendiamin und nicht von den o-Verbb., was wenigstens für Brenzkatechin nachgewiesen ist. Es werden sonach die Metastellungen durch eine den Substituenten abstofsende Gruppen leicht geschützt, während die Ortho- u. Parastellungen fast unberührt davon bleiben. Auch in anderen Fällen zeigt sich, in wie grofsem Mafse die

sich in m-Stellnng zu einander befindenden Kohlenstoffatome, resp. deren Substituenten auf einander einwirken, so dafs diese wohl in innigerem Verhältnis zu einander stehen, als die übrigen.

Die m-Kohlenstoffatome werden sich hinsichtlich ihrer durch Wasserstoff ersetzbaren Valenzen näher als irgend welche anderen zu einander befinden, und entspricht allen obigen Thatsachen, resp. Forderungen am besten die vom Vf. schon früher besprochene Konfiguration (I.) des Benzolkerns.

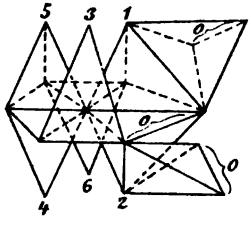
2. Hinsichtlich der Reduktionsversuche von BAEYER's und der der zentrischen Formel des Vf's. werden nur einige bei der Red. der Terephtalsäure gefundene Thatsachen hervorgehoben. Die KEKULÉ'sche Formel giebt keinen Aufschlufs über das Auftreten von zwei geometrisch isomeren Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure bei der Einw. von Natriumamalgam (möglichst niedrige Temperatur) auf Terephtalsäure.

Nach dem Schema des Vfs. vollzieht sich die Bildung der beiden isomeren Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure (II. und III.), indem sich das eine Mal die Kohlenstoffatome 1 und 4 um die Kanten *ab*, resp. *cd* drehen, während bei der Bildung der Isomeren (III.) das C_4 sich um *cd*, also um die Aufsenkante gedreht, und C_1 einen Kreisbogen mit *b* als Zentrum beschrieben hat. Bei der ersten Isomeren stehen sich die Carboxylgruppe u. der Wasserstoff gegenüber, bei der zweiten befinden sich die Carboxylgruppen auf derselben Seite der Basis des Benzolkerns.

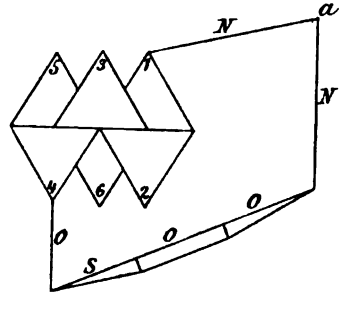
Ebenso lassen sich die anderen geometrisch isomeren Formen der hydrierten Terephtalsäure und der übrigen Phtalsäuren erklären.

3. Über die Anhydridbildung der Benzolderivate ist bekannt, dafs sie bei o- u. p-Derivaten auftritt, bei m-Derivaten aber noch nicht beobachtet wurde.

V.



VI.



Von zwei möglichen Konfigurationen eines Metaderivates, z. B. der Isophtalsäure, erscheint die Konfiguration IV. als die am meisten begünstigte, bei der die doppelt gebundenen Sauerstoffatome einander gegenüberstehen. Die Hydroxylgruppen werden hier infolge der gröfseren Entfernung nur schwierig mit einander in Rk. treten, so dafs die Anhydridbildung sehr erschwert oder ganz verhindert wird.

In betreff der Anhydridbildung bei Orthoderivaten nimmt Vf. die o-Phtalsäure als Beispiel, für deren Anhydrid sich die durchaus stabile Formation V. denken läfst, in welcher Stabilität vielleicht der Grund der leichten Bildung des o-Phtalsäureanhydrids liegt.

Die Anhydridbildung der p-Derivate ist wenig beobachtet worden. Sie läfst sich durch ein Schema (VI, Diazobenzolsulfosäure; beide Stickstoffatome im Punkte *a* doppelt gebunden) wiedergeben, wenn die Anzahl und Bindungsart der Atome der ein Anhydrid bildenden Gruppen derartig ist, dafs die Entfernung zwischen den p-ständigen Kohlenstoffatomen ausgefüllt ist.

Denkt man sich schliefslich bei den Chinonen die Sauerstoffatome so an die Kohlenstofftetraëder gelegt, dafs sie sich in der Richtung der Kanten *ab* und *a'b* (s. I.) erstrecken, so können sich die Sauerstoffatome in *b* verbinden oder wenigstens äufserst nahe an einander kommen. Die Chinone sind dann sowohl Diketone als auch Gebilde mit zwei an einander gebundenen Sauerstoffatomen. (J. pr. Chem. [2.] **49**. 308—16. 29/3.) WACHTER.

Eug. Bamberger, *Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazosäuren und Isodiazokörpern. (VIII. Mitteilung über Diazoverbindungen.)* Die direkte Umwandlung der Isodiazosalze in Nitrosamine sekundärer aromatischer Basen haben SCHRAUBE u. SCHMIDT (S. 627) und unabhängig von diesen Forschern der Vf. ausgeführt (S. 756). Auch die Leg. des umgekehrten Problems — Entalkylierung der Nitrosamine zu den Isodiazokörpern — $R.NCH_3.NO \longrightarrow R.NH.NO$, ist beim *Methylphenylnitrosamin*, dem *Benzylphenylnitrosamin* und dem *Methylnaphtylnitrosamin* gelungen, und zwar durch die Einw. von schm. Kali. Ein erbsengrofses Stückchen Kali wird im Reagensglas geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach kurzem Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Öl zu einem Brei, welchen man noch 20—30 Sekunden unter Schütteln weiter erhitzt. Die Oxydation giebt sich durch lebhafte Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Die Produkte von sechs derartigen Verss. wurden vereinigt und mit Ä. ausgeschüttelt. Die wss. Fl. enthält reichliche Mengen der Isodiazoverb.; sie giebt nach dem Ansäuern — vorher nicht — alle typischen Rkk. der Diazokörper. Aufserdem enthält die ausgeätherte Leg. noch salpetrige Säure und vielleicht Spuren von Diazobenzolsäure. Im Ätherextrakt vom Methylphenylnitrosamin wurden Methylanilin und etwas Anilin gefunden, sowie ein in glänzenden, weifsen Blättchen krystallisierender Körper, der noch nicht untersucht wurde. Die Oxydation des β-Naphtyl- und des Benzylmethylnitrosamins verläuft in derselben Weise, nur scheint die Oxydation der Benzylgruppe leichter zu erfolgen, wie diejenige des Methyls.

Wie sich Isodiazoverbb. durch Oxydation in Diazosäuren überführen lassen, so können auch umgekehrt die letzteren zu Isodiazoverbb. reduziert werden:

$$R.NH.NO \rightleftarrows R.NH.NO_2.$$

Diese Reduktion ist ein subtiler Prozefs, der bisher nur bei der Diazobenzolsäure selbst mit Sicherheit gelang: 2 g Säure wurden in 30 g W. suspendiert und ohne Kühlung auf einmal mit 8 g 4%igem Natriumamalgam versetzt. Die Fl. wird mit Ä. extrahiert. Der gröfste Teil der Diazobenzolsäure blieb dabei unzersetzt. Ein Überschufs des Amalgams ist zu vermeiden, weil das Isodiazobenzol leicht weiter zu Phenylhydrazin reduziert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1179—82. 7/5. [26/4.] Zürich. Chem. Analyt. Lab. d. eidgenöss. Polyt.) MEYER.

Eug. Bamberger, *Notiz über eine neue Bildungsweise des Nitrosobenzols.* Beim Erhitzen von Azoxybenzol entsteht nicht nur, wie bisher angenommen wurde, Anilin und Azobenzol, sondern auch *Nitrosobenzol.* Zum Nachweis werden 10 g Azoxybenzol in einem im Ölbad befindlichen Fraktionierkölbchen langsam erhitzt; bei einer bestimmten Temperatur beginnt Nitrosobenzol überzugehen, kenntlich am Geruch u. der grünen Farbe der kondensierten Tropfen. Es setzt sich im Ableitungsrohr zum Teil in glänzenden, vollkommen farblosen Täfelchen ab und kann aus dem Destillat durch fraktionierte Dampfdestillation rein isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1182. 7/5. [26/4.] Zürich. Chem.-Analyt. Lab. d. eidgenöss. Polyt.) MEYER.

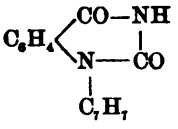
A. Stewart, *Über einige neue Synthesen von Diketochinazoline.* (Vorläufige Mitt.) Anschliefsend an eine Arbeit über Thioderivate des o-Amidobenzamids (eigentlich Thiodiketochinazoline) nahm Vf. eine analoge Unters. über neue synthetische Der-

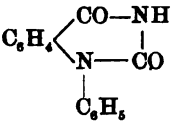
stellungsverfahren von Diketochinazolinen in Angriff. Durch Einw. von Phenylisocyanat auf o-Amidobenzoylanilid und o-Amidobenzmethylamid und analoge Verbb. entstanden Anlagerungsprodd. von der Zus. $C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH.R\\NH—CO—NHC_6H_5\end{matrix}$. Aus Anthranilsäure, resp. o-Amidobenzamid und Phenylisocyanat wurden analoge Körper erhalten, die sich zu Diketo-γ-phenylchinazolin (F. 273—274°) anhydrisieren lassen. Mit Harnstoff bilden die genannten Alkylamide direkt Diketo-γ-alkylchinazoline (s. ABT, **89**. I. 380), welche schwer verestert werden, z. B. Diketo-γ-äthylchinazolin (F. 195—196°, SÖDERBAUM, **90**. II. 439) und Diketo-γ-allylchinazolin (F. 183°). (J. pr. Chem. [2.] **49**. 318. 29/3. Leipzig.) WACHTER.

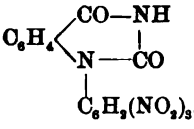
W. Wielandt, *Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituierten Anthranilsäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Benzylanthranilsäure (F. 169—170°, farbl. Schuppen) giebt mit der molekularen Menge von Harnstoff Carbamidobenzylanthranilsäure, $C_6H_4[N(C_7H_7)CONH_2][CO_2H]$, mit übersch. Harnstoff dagegen Benzyldiketochinazolin (I.) (Z. oberhalb 360°).

Phenylanthranilsäure giebt mit Harnstoff nur Phenyldiketochinazolin (II.) (Z. oberhalb 360°, mikrokrystallin. Pulver).

Trinitrophenylanthranilsäure (F. 265—266°, rotgelbe Nadeln) liefert mit Harnstoff Trinitrophenyldiketochinazolin (III.) (schwach gelbliche Nadeln).

I. 

II. 

III. 

Mit Phenylisocyanat liefern von den drei Säuren die Benzylanthranilsäure das Additionsprod. $C_6H_4[N(C_7H_7)CONHC_6H_5][CO_2H]$ (F. 165—166°, leicht zersetzlich), die beiden anderen dagegen Diphenyl- und Phenyltrinitrophenyldiketochinazolin von den FF. 234—235° und 237—238°.

Die beiden letzten Körper entstehen auch aus den Säuren u. Phenylharnstoff.

Mit Thioharnstoff geschmolzen, geben die drei Säuren schwefelfreie Produkte, worunter die mit Harnstoff erhaltenen Diketochinazoline.

Auch mit Phenylsenföl reagieren die drei Säuren nicht unter Bildung schwefelhaltiger Körper. (J. pr. Chem. [2.] **49**. 319—20. 29/3. [März.] Leipzig.) WACHTER.

W. Platner, *Über Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl*, mitgeteilt von **Robert Behrend**. Nach BEHREND und E. KÖNIG (**91**. II. 118. 460), resp. NISSEN (**92**. II. 44) werden das β-Benzylhydroxylamin und dessen im Benzolkern substituierten Derivate durch Oxydationsmittel in Bisnitrosylbenzyl und dessen Substitute übergeführt. Diese dimolekularen Polymeren der entsprechenden Benzaldoxime zerfallen mittels wss. Alkalien in 2 Mol. der zugehörigen Benzaldoxime, indem gleiche Mengen von Syn- und Antialdoxim neben einander entstehen.

$$\text{I. } 2C_6H_4R.CH_2.NHOH + 2O = (C_6H_4R.CH_2)_2(NO)_2 + 2H_2O.$$

$$\text{II. } (C_6H_4R.CH_2)_2(NO)_2 = \underset{\textit{Synaldoxim}}{C_6H_4R.CH{=}NOH} + \underset{\textit{Antialdoxim.}}{C_6H_4R.CH{=}NOH}.$$

Auf diese Weise wurden Synaldoxime dargestellt, welche mittels der BECKMANN'schen Umlagerung nur unter bestimmten Bedingungen oder gar nicht erhalten werden konnten.

Nach vorliegender Unters. gelangt man vom β-Benzhydrylhydroxylamin analog zum Benzophenonoxim, und zwar nur in einer Form (F. 140°).

I. $2(C_6H_5)_2CH.NHOH + 2O = ([C_6H_5]_2CH)_2(NO)_2 + 2H_2O$.
II. $([C_6H_5]_2CH)_2(NO)_2 = 2(C_6H_5)_2C{=}NOH$.

Es wird hierdurch weiter bestätigt, daſs die Oxime symmetrischer Ketone nur in einer Form bestehen können.

Die Darst. des β-Benzhydrylhydroxylamins gelang schlieſslich nach verschiedenen miſslungenen Verss. durch Einw. von Diphenylbrommethan (30 g) auf Acetoxim (13 g) bei Ggw. von starker Essigsäure (30 g Eg. und 10 g W.) bei Siedehitze etc.

$(C_6H_5)_2CHBr + (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O = (C_6H_5)_2CH.NHOH.HBr + (CH_3)_2CO$.

Möglicherweise bewirkt die Essigsäure eine teilweise Spaltung des Acetoxims in Aceton und essigsaures Hydroxylamin, und findet dann Rk. zwischen dem Diphenylbrommethan und dem Acetat statt. Zweckmäſsig nimmt man nicht gleiche Mol. Diphenylbrommethan und Acetoxim, sondern von letzterem einen Überschuſs. Aus der wss. Lsg. des Prod. wird mittels neutralen Ammonoxalats *neutrales oxalsaures β-Benzhydrylhydroxylamin*, $(C_{13}H_{11}NHOH)_2H_2C_2O_4$ (F. 171°; erweicht bei 167°, weiſse Nadeln aus h. 90%ig. A.) gefällt u. aus diesem durch Schütteln mit ziemlich konz. wss. Sodalösung und Ä. das freie *β-Benzhydrylhydroxylamin*, $C_{13}H_{11}NHOH$ (F. 78°, flache Prismen aus Ä.; sll. in W., A., Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte) erhalten. Letzteres giebt das *HCl-Salz*, $C_{13}H_{11}NHOH.HCl$ (F. 172°, erweicht bei 169°, Nadelrosetten aus h. 90%ig. Alkohol) und wird mittels salpetriger Säure (BEHREND und KÖNIG **91**. II. 118) zu *Bisnitrosylbenzhydryl*, $[(C_6H_5)_2CH]_2[NO]_2$ (F. 118—120°, weiſse Nadeln aus Chlf., mittels Ä.; giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk.) oxydiert, wobei als Zwischenprod. *Nitroso-β-benzhydrylhydroxylamin*, $C_{13}H_{11}N.NO.OH$ (F. 84—85°); giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk.) entsteht.

$(C_6H_5)_2CH.NHOH.HCl + NaNO_2 = (C_6H_5)_2CH.N.NO.OH + NaCl + H_2O$.

Als Nebenprod. trat bei der Oxydation der Benzhydroläther, $C_{26}H_{22}O$ (F. 108 bis 109°, federbartähnliche, salmiakartige Krystalle aus A.) auf, wobei wahrscheinlich zuerst Benzhydrol gebildet wurde. Die Überführung des Bisnitrosylbenzhydryls in *Benzophenonoxim*, $(C_6H_5)_2C{=}NOH$ (F. 139—140,5°, rötliche Nädelchen durch Lösen in 5%iger wss. Kalilauge und Fällen mit CO_2), geschah mittels alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur.

In einer Nachschrift bemerkt R. BEHREND, daſs es nicht gelang, ein zweites Benzophenonoxim zu erhalten, so daſs dieses wohl nur in einer Form bestehen kann. Bisnitrosylbenzhydryl wurde, in Übereinstimmung mit dem Befunde W. PLATNER's selbst von konz. Kalilauge nicht angegriffen. Die geringen Abweichungen der FF. der erhaltenen Benzophenonoximpräparate sind wohl auf eine Verunreinigung mit Aldehydharzen zurückzuführen, welch' letztere wegen ihrer geringen Menge nicht isoliert werden können. (LIEBIG's Ann. **278**. 359—72. 14/3. [11/2.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

C. Duisberg, *Zur Abhandlung*: *„Über Naphtolätherderivate III“ von* **P. Heermann**. Zu der als neue Thatsache von P. HEERMANN (**94**. I. 684) gemachten Angabe, daſs die α_1-Amido-β_1-naphtoläthersulfosäuren sich zur Darst. grüner, substantiver, zugleich aber auch chromziehender Farbstoffe von bedeutender Echtheit verwenden lassen, bemerkt Vf., daſs diese Thatsache nicht neu ist. Schon vor längerer Zeit wurde dieselbe von einem Chemiker der Farbenfabriken, vormals FRIEDR. BAYER & Co. in Elberfeld gefunden und bereits durch das englische Patent Nr. 15 056 (20/8. 1892) u. durch das französische Patent Nr. 187 365 (16/7. 1892) veröffentlicht. (J. pr. Chem. [2] **49**. 320. 29/3. [Febr.] Elberfeld.) WACHTER.

Hans Meyer, *Über einige Derivate der Pikolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin*. Die Ester der Pikolinsäure lassen sich nach den gebräuchlichen Methoden nicht gewinnen; man erhält sie dagegen — speziell den Äthyl-

ester wenn man äthylschwefelsaures Kali auf die absolut-alkohol. Lsg. des Kalisalzes der Pyridincarbonsäure 7—9 Stdn. lang bei 150° im Autoklaven einwirken läfst. Beim Extrahieren des Produktes mit Lg. geht der *Pikolinsäureäthylester* in Lsg. Derselbe siedet zwischen 240 und 246° und ist mit W. wie mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnisse mischbar. Bei −65° wird er fest und schm. zwischen 0 und 2°. Feuchtes Silberoxyd verseift schon in der Kälte. Das Chlorhydrat ist zerfliefslich und bildet ein bei 154° schm. Chloroplatinat. Das Jodäthyladditionsprodukt des Esters bildet aus der alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt und aus A. umkrystallisiert, zitronengelbe Blättchen, F. 104—105°, in W. und A. sl., in Bzl. und Chlf. zl., in Jodäthyl u. Ä. unl., Krystallsystem rhombisch. Das Additionsprodukt verwandelt sich, nach dem HANTSCH'schen Verf. verseift, in das *Pikolinsäureäthylbetaïn*, F. 54—55°, sll. in W., in A. und Ä.-A. ll., in Ä. und Lg. unl. Das Chloroplatinat krystallisiert in feinen, strohgelben Blättchen, F. 176°. Das Betaïn spaltet beim andauernden Erhitzen auf dem Wasserbade CO_2 ab und geht in das quaternäre *Äthylpyridyliumhydroxyd* über. Zur weiteren Charakterisierung des Esters wurde derselbe mit alkoh. NH_3 in *Pikolinsäureamid* übergeführt. Geschmack- und geruchlose, farblose Nadeln, F. 103,5°, Krystallsystem monoklin. In Bzl., A., Ä. und W. ll. Aus diesem Amid läfst sich auf einfache Weise mittels alkal. Bromlsg., ähnlich wie nach HOFMANN die Amine der Fettreihe gewonnen werden, das *α-Amidopyridin* erhalten. Ausbeute 85,2%, F. 56° (MARCKWALD, F. 56°, aus Amidonikotinsäure). Das Chlorhydrat bildet farblose Tafeln, das Chloroplatinat krystallisiert aus W. in matten, gelbroten Krystallen mit 1 Molekül aq., F. 227—228°, Krystallsystem triklin, Zus. $2(C_5H_5N_2.HCl) + PtCl_4 + H_2O$.

Der in Lg. unl. Teil des Reaktionsproduktes von pikolinsaurem und äthylschwefelsaurem Kali wurde mit A. erschöpft, der A. abdestilliert, der Rückstand in HCl gelöst und mit Sublimatlsg. fraktioniert gefällt. Die zuerst ausfallenden Nadeln, F, 111,5°, sind das Quecksilberdoppelsalz des *Äthylpyridyliumchlorids*, $C_7H_{10}NCl + HgCl_2$. Die Entstehung dieser Verb. kann man so erklären, dafs als Nebenprodukt bei der Einw. von äthylschwefelsaurem auf pikolinsaures Kali entstandenes Betaïn sich in der oben angegebenen Weise zersetzte, oder auch durch Zers. eines Teiles der Pikolinsäure in CO_2 und Pyridin. Letzteres reagiert nämlich, wie besondere Verss. zeigten, mit alkylschwefelsaurem Kali unter Bildung der betr. Ammoniumbase. Das freie *Äthylpyridyliumhydroxyd* ist eine zerfliefsliche, stark alkal. Masse. Das Goldsalz schm. bei 141°, das Platinsalz bei 193° (Krystallsystem rhombisch).

Der Pikolinsäureäthylester läfst sich in alkoh. Lsg. durch Natrium nach der LADENBURG'schen Methode zum *Pipekolinsäureäthylester* reduzieren, welcher zerfliefsliche Krystalle bildet. Das Chloroplatinat schm. bei 110—112°.

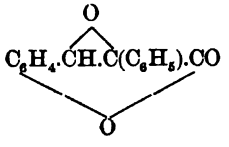
Die Bildung des *Pikolinsäuremethylesters* aus methylschwefelsaurem und pikolinsaurem Kali verläuft wie die der Äthylverb., nur darf bei der Darst. die Temperatur von 110—120° nicht überschritten werden. Schwach gelbgefärbtes Öl, F. 225—227°, unzersetzt flüchtig. Daneben entsteht in geringer Menge die entsprechende quaternäre Base, deren Quecksilberdoppelsalz bei etwa 158° schm.

Die Ester der Pikolinsäure entstehen ebenfalls, wenn auch in unbefriedigender Ausbeute, wenn das Kalisalz mit alkylschwefelsaurem Kali der trockenen Dest. unterworfen wird. (Monatshefte f. Chemie **15**. 164—82. März. [1/3.*] Wien. I. Chem. Lab. der k. k. Univ.) MEYER.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisierbaren Stoffe.* Infolge der Unterss. von CIAMICIAN und SILBER (S. 550) wurde das Cotoin, welches schnell erhitzt bei 130—131°, langsam erhitzt gegen 128° schmilzt, nochmals analysiert und die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ im Gegensatz zu der früher aufgestellten $C_{22}H_{18}O_6$ bestätigt gefunden. Die Diacetylverb. hat die Zus. $C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$ (kryoskopische

Molekulargewichtsbestimmung). Die frühere Angabe beruht auf einem Irrtum. Aufser in seiner prismatischen Form tritt das Cotoin bei seiner Darst. im Grofsen noch in schwefelgelben Tafeln vom gleichen F. auf, welche sich beim Umkrystallisieren aus W. in die prismatische Form umlagern.

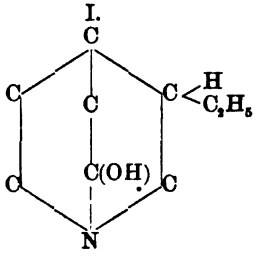
Bezüglich des *Dicotoïns* hat sich ergeben, dafs dasselbe kein einheitlicher Körper ist; bei der Acetylierung wurde gegen 80% der angewandten Substanz *Diacetylcotoïn* erhalten. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstand als Hauptprodukt Benzoësäure, ferner ein aus Alkohol krystallisierendes Phenol, dann farblose, bei 207° schm. Prismen, welche Vf. für *Dioxymethylphenylcumarin* hält, dessen Acetat CIAMICIAN und SILBER bei der Acetylierung des Cotoïns beobachtet haben, und schliefslich ein Körper, welcher bei 221° schmilzt und als *Oxymethylphenylcumarin* der wahrscheinlichen Konstitution:

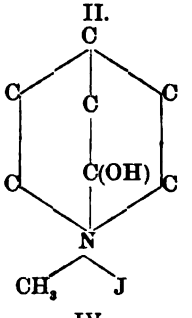


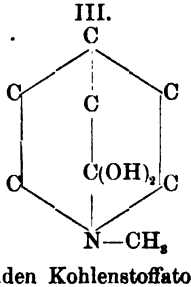
auszusprechen ist. Die beiden letzteren Substanzen sind nicht in dem sog. Dicotoïn enthalten, sondern entstehen erst; ob aber diese Bildung beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat erfolgt oder erst beim Ansäuern der Schmelze, ist zweifelhaft. Wahrscheinlich derivieren sie von Begleitern des Cotoïns; einer derselben konnte durch fraktionierte Behandlung des Dicotoïns mit Petroläther isoliert werden; der Körper krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 61°, und scheint isomer zu *Oxyphenylcumarinsäure* zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1182—86. 7/5. [19/3.].)

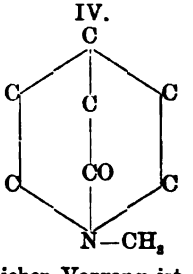
MEYER.

W. v. Miller u. **Rohde**, *Zur Konstitution des Cinchonins.* Vf. sind zunächst auf Grund rein spekulativer Erwägungen zu der Ansicht gelangt, dafs in der zweiten Hälfte des Cinchonins ein Kern von der Form I. anzunehmen sei, der bei der Oxydation zu *Cincholeupron* und *Cincholeupronsäure* unter Wasseranlagerung und Herausbildung einer Imidgruppe eine Aufspaltung zwischen dem Stickstoff und dem









hydroxyltragenden Kohlenstoffatom erfährt. Ein gleicher Vorgang ist auch bei dem noch immer rätselhaften Übergang des *Jodmethylcinchonins* in *Methylcinchonin* wahrscheinlich. Der Komplex II. würde hierbei unter Anlagerung von W. u. Abspaltung

von Jodwasserstoff in III. übergehen, und da dieser Ausdruck gleichbedeutend mit IV. ist, so war als Probe auf diese Spekulation das Methylcinchonin auf einen Carbonylsauerstoff zu prüfen; thatsächlich reagiert dasselbe im Gegensatz zum Cinchonin, dessen Sauerstoff nach HESSE Hydroxylcharakter zeigt, mit Phenylhydrazin unter Bildung eines bei 151,5° schm. Hydrazons. Das gleiche Verhalten zeigt die entsprechende Äthylverbindung, deren Hydrazon bei 152—153° schm., sowie das *Methylchinin* und *Methylchinidin*. Die Hydrazone der beiden letzteren Verbb. haben denselben F. 135—136° und könnten auch ihrer Krystallform nach identisch sein, ein Punkt, der noch der Aufklärung harrt; ebenso sollen weitere Verss. die Entscheidung darüber bringen, ob der Carbonylsauerstoff im Methylcinchonin ein Aldehyd- oder Ketonsauerstoff ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1187—90. 7/5. [26/4.] München. Chem. Lab. d. kgl. techn. Hochschule.) MEYER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins*. III. Mitteilung. Vf. beabsichtigt, die analytische Unters. des Morphins gemeinschaftlich mit Fachgenossen fortzusetzen und veröffentlicht daher seine bisherigen Resultate.

Das Methylmorphimethin (α-Verb.) wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Methoxyoxyphenanthren u. Oxäthyldimethylamin gespalten (**89**. I. 843):

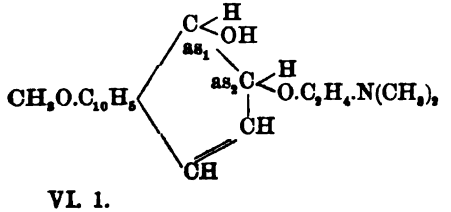
$$C_{19}H_{23}NO_3 = C_{14}H_8(OCH_3)(OH) + HO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.$$

Nur etwa die Hälfte des Methylmorphimethins erleidet diese Spaltung, die andere Hälfte wird in Form einer Base, u. zwar als optisch isomeres *β-Methylmorphimethin* zurückgewonnen.

Die wesentlichen Unterschiede beider Basen ergeben sich aus folgender Tabelle:

	α-Methylmorphimethin.	β-Methylmorphimethin.
	F. 118,5°, Nadeln.	Nicht krystallisierend.
In Ä.	Wl.	Ll.
Spez. Drehung in 99%ig. A. mittels konz. H_2SO_4.	$[\alpha]_D^{17} = -212°$; c = 2,13.	$[\alpha]_D^{17} = +437,3°$; c = 3,746.
Bei vorsicht. Wasserzusatz	Blaurot, dann kirschrot.	Violett. Blau, dann grün.
Tötliche Dosis: Frosch.	0,03 bis 0,05 g	0,06 bis 0,1 g.
Tötliche Dosis: Kaninchen.	0,5 bis 1 g	2 g.
Hydrochlorat.	F. 102—104°, Nadeln, wl. in W.	Ll. in W.
Jodmethylat.	F. 245°, derbe Krystalle, zll. in A., ll. in h. W. $[\alpha]_D^{17} = -94,56°$ in 99%ig. A.	F. 297°, Nadeln, swl. in A., wl. in h. W. $[\alpha]_D^{17} = +227,45°$ in 99%igem A.
Acetylderivat.	F. 66°, wl. in eisk. Ä. $[\alpha]_D^{17} = -96,3°$ (c = 2,698).	Nicht krystallisiert; ll. in Ä. $[\alpha]_D^{17} = +413,9°$ (c = 0,798).
Jodmethylat der Acetylverbindung.	F. 207°, perlmutterglänzende Blättchen aus h. W. $[\alpha]_D^{17} = -73,87°$ (c = 0,586).	Amorph. $[\alpha]_D = +257,6°$ (c = 0,59).

α- und β-Methylmorphimethin sind optisch isomer, aber keine optischen Antipoden. Methylmorphimethin:



besitzt deshalb wohl zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, und ist die Umwandlung der α- in die β-Verb. der Umlagerung (**90**. I. 757; **89**. I. 515) von d-Mannonsäure in d-Gluconsäure analog.

Entsprechend der Auffassung als ätherartiges Derivat eines Dihydrotrioxyphenanthrens wird Methylmorphimethin durch trockenes Salzsäuregas bei ca. 180° in Dioxyphenanthren, Chlormethyl und ein basisches Produkt wahrscheinlich nach der Gleichung gespalten:

$$C_{14}H_7H_2(OH)(OCH_3)[OC_2H_4N(CH_3)_2] + 2HCl$$
$$C_{14}H_8(OH)_2 + CH_3Cl + ClC_2H_4N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Das Dioxyphenanthren wurde als Diacetylverb., $C_{18}H_{14}O_4$ (F. 157°, identisch mit der Verb. von VONGERICHTEN und O. FISCHER) isoliert. Ein Teil der Base wurde in Form von β-Methylmorphimethin zurückgewonnen.

Methylmorphimethin wird bei der Destillation mit Zinkstaub leichter zu Phenanthren (erhalten 10%) reduziert, als Morphin (erhalten 3—4%, VONGERICHTEN und SCHRÖTTER).

Darstellung des Methylmorphimethins aus Morphin. Käufliches krystallwasserhaltiges Morphin (303 g) wird in einer Lsg. von 24 g Na in 1 l Methylalkohol gelöst, zur Lösung Jodmethyl (350 g) gefügt und hierauf erhitzt (Rückflußkühler). Das nach ca. 2 Stunden vollständig abgeschiedene Codeïnjodmethylat (Z. 270°; $[\alpha]_D^{17} = -81{,}9°$ in 99%ig. A.) (400 g) wird in sd. W. (2 l) gelöst, 25%ig. Natronlauge (500 ccm) zugefügt und dann ca. 10 Minuten zum Sd. erhitzt. Das als zäher dunkler Sirup so erhaltene α-Methylmorphimethin wird durch Lösen in A. (dreifache Menge) und allmählichen Wasserzusatz unter gleichzeitigem Impfen mit Kryställchen in leicht gefärbten, konzentrisch gruppierten Nadeln gewonnen.

Die physiologischen Eigenschaften des α- und β-Methylmorphimethins. Nach HEINZ besitzt α-Methylmorphimethin lokal geringe Reizwirkung; resorptiv führt es zu Krämpfen, Herzverlangsamung, später Herzschwäche, Atemstillstand, Tod. Mit der Wirkung des Morphins und Codeïns zeigt es sehr wenig Übereinstimmendes. Es fehlt die schmerzstillende, schlafmachende und pupillenverengende Wirkung.

Das β-Methylmorphimethin hat analoge, nur quantitativ geringere Wirkungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1144—50. 7/5. [19/4.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Wilhelm Göhlich, *Beiträge zur Kenntnis des Codeïns*. In seiner früheren Abhandlung (**93**. II. 83) hatte Vf. bereits der Einw. des Äthylenbromids auf Codeïn gedacht, welche zum *Dicodeïnäthylenbromid* führte. Die Zus. desselben wurde zu $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2 + 4H_2O$ angenommen; die Krystalle erweichen bei 155—157° u. schm. bei 177—179° zu einer roten Fl. Warme konz. H_2SO_4 ruft eine Blaufärbung, FRÖHDE's Reagens zunächst eine Grün-, dann Blaufärbung hervor, Rohrzucker u. konz. H_2SO_4 wurden purpurrot; die Verb. zeigt ferner auch die FABY'sche Codeïnrk. Das Dicodeïnäthylenbromid ist in W. u. 96%igem A. ll., in Ä., Chlf., Bzl., PAe., Ligroin unl.; es stellt sich also in seinem Verhalten dem Codeïnhydrobromid an die Seite, nur ist es aus seiner wss. Lsg. durch Natriumcarbonat-, bezw. Dicarbonatlsg. nicht fällbar; es ist optisch linksdrehend ($[\alpha]_D = -97{,}06°$ bei 20° C.).

Das *Dicodeïnäthylenchlorid* ist analog zusammengesetzt wie das vorige; auch in seinem Verhalten gegen Alkaloidreagenzien und Lösungsmittel gleicht es diesem. Vf. erhielt die Verb. durch Umsetzung des Bromids mit AgCl, aber nicht aus Codeïn und Äthylenchlorid.

Schliefslich vervollständigt Vf. noch seine Angaben über das *Codeïnchromat*, welches mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisiert; letztere konnten nur durch zehntägiges Trocknen über H_2SO_4 bestimmt werden. (Arch. der Pharm. **233**. 154—60. 31/3. [18/1.] Marburg. Pharm. Chem. Inst.) PROSKAUER.

Ernst Schmidt, *Über das Canadin, ein drittes Alkaloid des Rhizoms von Hydrastis canadensis*. Von den Alkaloiden des Rhizoms von Hydrastis canadensis sind

bisher nur das Berberin und Hydrastin genauer studiert worden, wogegen über die übrigen alkaloidartigen Bestandteile der Droge, speziell über das sog. Xanthopuccin (Canadin), keinerlei positive Angaben vorliegen. Bei Wiederaufnahme der Unterss. über dasselbe hat sich herausgestellt, dafs das Canadin nicht als Dihydromethylberberin, sondern als ein mit dem Hydroberberin isomeres *Tetrahydroberberin* zu betrachten ist, welchem die Zus. $C_{20}H_{21}NO_4$ zukommt. Für die Darst. des Canadins aus dem Rohcanadin wurde die Schwerlöslichkeit seines Nitrats benutzt. Das Canadin, F. 132,5°, bildet weifse, seidenglänzende Nadeln, die durch Einw. des Lichtes gelb werden, ist in W. unl., ll. in A., wl. in Ligroin; seine Salze mit anorgan. Säuren, namentlich mit HCl, HBr u. HNO_3, sind in W. besonders bei Überschufs an freier Säure wl. Es zeigt bezüglich der Fe_2Cl_6-Ferricyankaliumrk. u. Jodsäurerk. gleiches Verhalten wie das Morphin. Mit dem Corydalin ist das Canadin nicht identisch, da ersteres vier, letzteres nur zwei Methoxylgruppen hat. Das Canadinsulfat kann krystallwasserfrei und -haltig dargestellt werden; Vf. beschreibt das Hydrochlorid, Nitrat, Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalz. Jodmethyl liefert das Canadinmethyljodid, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J$, F. 228—232° C.

Das dem Lichte ausgesetzt gewesene und gelb gewordene Canadin zeigt einzelne, an Berberin erinnernde Rkk. Eine mit Jod versetzte alkoh. Canadinlsg. lieferte ein Hydrojodid, welches sich als dasjenige des Berberins bei näherer Unters. erwies; ebenso gelang es, das Canadin durch H_2 in statu nascendi in Hydroberberin umzuwandeln. Die Isomerie beider Basen scheint nicht durch eine Verschiedenheit in der Struktur, sondern nur durch die verschiedene Lage der chem. Orte, an denen das Berberinmolekül vier Atome H zu addieren vermag, bedingt zu sein; das Canadin besitzt den Charakter einer tertiären Base. (Arch. der Pharm. **232**. 136—54. 31/3. [10/1.] Pharm. Chem. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

Adolf Conrady, *Über das Galbanumharz.* Das vom Vf. untersuchte Galbanum enthielt 9,5% äth. Öl, 63,5% in Spiritus l. Harz, 27% Unreinigkeiten und Gummi. Im Reinharze fanden sich ca. 20% gebundenes Umbelliferon, ca. 50% Galbaresinotannol und ca. 0,25% freies Umbelliferon. SOMMER hatte bei der trockenen Dest. 0,83% Umbelliferon erhalten, HIRSCHSOHN fand aufser den vom Vf. nachgewiesenen und auch vom ihm näher untersuchten Harzsäuren 10% äth. Öl, sowie neuerdings eine *„Galbanumsäure"*, welche aber nach Vf. nur Umbelliferon sein kann. Die übrigen Litteraturangaben über Galbanum behandeln fast lediglich pyrogene Zersetzungsprodukte.

Das Umbelliferon mufs beim Galbanum als *Umbelliferon-Galbaresinotannolester* vorhanden sein, denn bei der Behandlung mit KHO trat zunächst in der Kälte wieder die blaue Fluoreszenz bei dem von freiem Umbelliferon befreiten Harze ein, welche infolge der Hitze durch Überführung des Umbelliferons in Umbellsäure verschwand. Bei der Verseifung mit Säuren und besonders verd. H_2SO_4 wird Umbelliferon frei und konnte als solches sowohl durch Reinigung mit Tierkohle und Auskrystallisieren, als auch durch Sublimation erhalten u. durch F. u. Elementaranalyse indentifiziert werden. Das Galbaresinotannol wurde in seine Benzoyl- u. Acetylverb. übergeführt; es ist als A. anzusprechen und mit dem Umbelliferon ätherartig verbunden, gehört sowohl den Gerbstoffen an, zeigt aber auch durch die Bildung der Camphersäure bei der Oxydation u. durch das Prod. der trockenen Dest. Beziehungen zu den Terpenen.

Das *äth. Galbanumöl* wird durch Dest. mit Wasserdämpfen zers.; das Dest. enthält aufser dem Terpen (wahrscheinlich mit Sesquiterpen gemischt) Baldriansäure. Über die Alkoholnatur des zurückbleibenden amorphen Körpers werden Unterss. in Aussicht gestellt.

Die blaue Fluoreszenz mit NH_3 kommt lediglich dem freien Umbelliferon zu,

die eintretende Grünfärbung beim Erwärmen mit Kalilauge bei Ggw. von Chlf. ist eine Eigenschaft der Umbellsäure, indem das Umbelliferon zunächst in diese übergeht. Das Eintreten der Violettfärbung beim Erwärmen mit HCl und A. ist eine Rk. des äth. Öles und hat, da die Abwesenheit des Resorcins dargethan wurde, mit Resorcin nichts zu thun. Ob diese Rk. aber dem Bornylvalerianat oder einem anderen Körper zukommt, kann erst später entschieden werden. Schliefslich macht Vf. noch einige Bemerkungen über die Untersuchung des Galbanum depuratum, wozu er das DIETERICH'sche Präparat verwendete. Er bestätigt die Angaben DIETERICH's. (Arch. der Pharm. **232**. 98—130. Pharm. Inst. Bern. Lab. Prof. TSCHIRCH.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Répin, *Ein Verfahren der Sterilisation von Catgut.* Um Catgut sicher zu sterilisieren, soll man es zunächst durch Einlegen oder gelindes Erwärmen mit Ä. oder CS_2 entfetten, darauf zusammenrollen, trocknen und baldmöglichst, ehe es wieder Feuchtigkeit anzieht, in absol. A. einlegen. Dieses mufs in einem dicht verschliefsbaren Rezipienten geschehen; darauf wird derselbe in einem Autoclaven eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Schliefslich kann man noch nachträglich das Catgut in eine Chromsäurelsg. einlegen. (Ann. Inst. Pasteur **8**. 170—77. 3/3.) PROSKAUER.

Erich Harnack, *Zur Theorie der antipyretischen Wirkung.* Vf. spricht über das Zustandekommen der Wärmeabgabe des Körpers u. über das Fieber. „Fiebererzeugende Agenzien (Gifte) sind solche, welche die Wärmebildung im Körper erhöhen, während der letztere zugleich aufser Stand gesetzt wird, isochron auch die Wärmeabgabe zu steigern". Als Mittel dagegen dienen im allgemeinen: 1. Kälteapplikationen, 2. allgemeine Protoplasmawirkungen auf die zelligen Gewebselemente, in denen die Verbrennungsprozesse sich abspielen, und 3. Einwirkung auf die wärmeregulierenden Nervenzentren.

Der Gang, den die praktische Heilkunde, zum Teil unbewufst u. durch zufällige Beobachtungen geleitet, bei der Auswahl der arzneilich brauchbaren Antipyretica aus der Benzolgruppe bisher eingeschlagen hat, läfst sich zur Zeit bereits sehr gut übersehen, obschon es kaum 20 Jahre her sind, seit die Salicylsäure den Reigen eröffnete. Man braucht nur die Salicylsäure mit dem Phenol, das Acetanilid mit dem Anilin, das Phenacetin oder Neurodin und Thermodin (MERING, S. 216) mit dem Amidophenol zu vergleichen, um das gesetzmäfsige Verhalten der Antipyretica zu erkennen. Die stärker substituierte Verb. ist jedesmal die weit weniger giftige, während die einfachere Verb. viel zu heftig und zu rapide wirkt, um als Antipyreticum dienen zu können. Nach MERING müssen die Seitenketten gewisse Eigenschaften besitzen (l. c.), damit die Verb. keinen allzu starren Charakter gewinne. Dafs jene Substanzen hauptsächlich durch eine lähmende Einw. auf die Nervenapparate zu Antisepticis werden, dafür spricht auch die Thatsache, dafs sie sich zugleich auch als Antineuralgica und Nervina gebrauchen lassen. Eine Erniedrigung der Körpertemperatur durch Substanzen, welche mit Nervenwirkungen begabt sind, braucht daher nicht blofs durch eine lähmende Wirkung auf die „thermogenetischen" Zentren bedingt zu sein, sondern kann auch durch Erregung der Hemmungszentren hervorgerufen werden. Die Annahme liegt nahe, dafs die teilweise sehr energische temperaturerniedrigende Wirkung der krampferregenden Gifte auf diese Weise zu deuten sei. (Therap. Monatsh. **8**. 101—7. Halle.) PROSKAUER.

G. Freyss, *Über krystallisiertes Guajakol.* Bei Phenolen mit niedrigem F. fällt die Bestimmung desselben häufig verschieden aus, und es giebt der Krystallisationspunkt einen viel besseren Aufschlufs über die Reinheit des Präparates. Wenn reines

Guajakol unter seinen Krystallisationspunkt abgekühlt u. dann mechanisch erschüttert wird, so krystallisiert es stets bei derselben Temperatur wieder aus. Ist es jedoch nicht rein, so liegt der Krystallisationspunkt um so tiefer, je unreiner das Präparat ist. Das absolut reine Guajakol krystallisiert bei 28,5° C und destilliert bei 202,4° C. bei 738 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf). Es hat einen starken, eigentümlichen Geruch u. bildet dicke, meherere Zentimeter lange, glasglänzende, durchsichtige Krystalle, welche sich, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, schwach rosa färben, im diffusen Tageslichte jedoch ganz farblos bleiben. Es wurde von BECKENKAMP krystallographisch untersucht und ergab: Krystallsystem hexagonal, trapezoëdrisch, tetartoëdrisch. Sehr wichtig ist es, bei der therapeutischen Verwendung nur absolut reines Guajakol zu benutzen, dies wird von GILBERT und MAURAT (S. 342) u. von GRIESBACH (Dtsch. med. Wchschr. 1893 Nr. 46) bestätigt. Die toxische Dosis des kryst. Guajakols von GILBERT und MAURAT betrug für Meerschweinchen pro 1 kg des Tieres 0,8—0,9 g auf subkutanem Wege, 1,5 g per os. GILBERT und MAURAT haben eine Anzahl Phthisiker mit kryst. Guajakol behandelt u. gefunden, daſs die Patienten das Mittel, in Kapselverschluſs vor der Mahlzeit genommen, gut vertragen. Das fl., gewöhnlich gebrauchte Guajakol (nicht absolut reines, krystallisiertes), wirkt schon in einer Dosis von 5 ccm per os tödlich (neunjähriges Mädchen von 21,7 kg), wie WYSS (Dtsch. med. Wchschr. **94**. Nr. 13) berichtet. (Chem.-Ztg. **18**. 565—66. 18/4.) MUHLERT.

H. Wittzack, *Lycetol.* Das Lycetol ist weinsaures Dimethylpiperazin (FRIEDR. BAYER & Co. in Elberfeld) u. vom Vf. mit Erfolg als harnsäurelösendes Mittel verwendet worden. Es wird die diuretische Wirkung des Präparates und das Fehlen jeglicher Störungen des Allgemeinbefindens, auch bei längerem Gebrauche, gerühmt. Eine Abnahme der Acidität des Urins, wie solche bei längerem Gebrauche von Piperazin stattfindet, konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist nicht hygroskopisch und besitzt einen angenehmeren Geschmack, als dieses. Zu subkutaner Injektion eignet sich das Lycetol nicht. (Allg. med. Centr.-Ztg. 1894. Nr. 7; Therap. Monatsh. **8**. 125.)
PROSKAUER.

E. Malvoz, *Bakteriologische Untersuchungen über den Typhus.* Vf. hält den Typhusbacillus nur als eine Art von Bact. coli; der Beweis hierfür läſst sich durch Züchtung des letzteren in phenolhaltigen Fll. und bei höheren Wärmegraden erbringen, wodurch es gelingen soll, dasselbe zum Teil seiner fermentativen Eigenschaften zu entkleiden und ihm den Typhusbacillen ähnliche Lebenseigenschaften anzuerziehen. Diese Umwandlung des Bact. coli ist aber keine bleibende, sondern nur eine vorübergehende, denn sobald es wieder auf die alten Nährböden zurückversetzt wird, treten seine früheren Lebenserscheinungen in unveränderter Weise von Neuem hervor. Nach Vf. soll das Bacillus coli sich im Darm des Menschen bei krankhaften Zuständen manchmal ebenfalls in den Bact. typhi umwandeln, indem das durch den Eiweiſszerfall entstandene Phenol in der beschriebenen Weise die genannte Bakterienart beeinfluſst. Vf. sucht seine Behauptung weiterhin dadurch su stützen, daſs er das konstante Vorkommen des Typhusbacillus bei Typhusfällen leugnet, wogegen man häufig nur typhusähnliche Stäbchen aufzufinden vermag. (Mém. Acad. Med. Bruxelles **11**. [5]; Hyg. Rundsch. **4**. 19.) PROSKAUER.

Jos. Pohl, *Über Fischgift.* Im lebenden Zustande enthalten von Süſswasserfischen die Karbe (im Rogen), von Seefischen die Muräne im Blutserum, die Scorpaenda- u. Trachinusarten, sowie Petromyzon Gifte. Von auſseeuropäischen Fischen: Clupea venendra, Pagus aurantiacus, Ploturus lineatus, Spyraena-, Caraex-, Cynancia-, Diodon- und Tetrodonarten. Die betreffenden Gifte sind noch nicht näher charakterisiert. Das Gift des Blutserums der Muräniden wird *Ichthyotoxin* genannt, ist ein Eiweiſskörper, wird bei 100° zerstört und wirkt zu 0,02 g auf 1 kg Hund tödlich. Die Trachinusarten (Petermännchen) tragen das Gift in einem Stachel am Kiemen-

deckel; es wird durch Eintrocknen, Behandeln mit A. u. Erwärmen vernichtet. Das starke Gift der japanischen Tetrodon-(Fugus-)Arten ist in W. und verdünntem A. l., nicht fällbar durch Bleiacetat wie durch Alkaloidreagenzien, wird durch längeres Erhitzen der Organe nicht zerstört und ist weder ein Eiweifskörper, noch Enzym, noch ein Alkaloid. (Rundschau (Prag u. Wien) **20**. 1894. Nr. 11; Apoth.-Ztg. **9**. 276.) PROSK.

Ch. Schmitz, *Untersuchung über die etwaige Giftigkeit des Aluminiums.* Aluminiumacetat wurde an Hunden verfüttert. Ein Hund vertrug 99 g (mit 13,17 Al_2) binnen 6 Tagen ohne Störung der Gesundheit. Sodann wurde einem Hunde und einem Kaninchen mit der gleichen Menge W. verdünnter offizineller Liquor Aluminii acetici beigebracht; der Hund erbrach ohne üble Folgen, das Kaninchen bekam Durchfälle und magerte ab. Es zeigte sich aber, dafs bei Darreichung der gleichwertigen Essigsäure eine unverhältnismäfsig viel stärkere und schnellere Abmagerung erfolgte, als bei Einführung der gleichen Menge Essigsäure in der Form des Liq. Alum. acet. Vf. selbst nahm binnen 31 Tagen 560 Tropfen oder 28 g des Liquor zu sich; es stellte sich Diarrhöe als vermutliche Wirkung der Essigsäure, sowie Ermattung ein. Der Harn zeigte kein Eiweifs und nur Spuren von Al_2. Bei subkutaner Injektion von Liq. Alum. acet. bei einem Hunde stellte sich nur eine vorübergehende Schmerzhaftigkeit, Abscedierung der Injektionsstelle, sonst weiter keinerlei Wirkung ein. (Diss. Bonn; Hyg. Rundsch. **4**. 33—34.) PROSKAUER.

John Berry Haycraft, *Lävulose bei Diabetikern.* Vf. stellte an Diabetikern Verss. mit Lävulose an. Die Patienten wurden in einer gleichmäfsigen Diät gehalten, bei der die Kohlehydrate möglichst ausgeschlossen waren. In abwechselnden Perioden von je drei Tagen erhielten sie 55 g Lävulose pro Tag. Vf. fand, dafs ein Patient mit chronischem Diabetes 50 g oder mehr Lävulose pro Tag zers. konnte. In einigen akuten Fällen wurde ein Teil der eingegebenen Lävulose als solche ausgeschieden, ein Teil zers. und ein Teil in Glykose verwandelt. Ein Vers. an einem Kaninchen zeigte, dafs dasselbe aus Lävulose Glykogen machen kann, das in der Leber aufgespeichert wird. (Ztschr. physiol. Chem. **19**. 137—42. 14/4.) SACHSSE.

Hans Aronson, *Weitere Untersuchungen über Diphtherie und das Diphtherie-Antitoxin. I. Über die Art und Weise der Antitoxinwirkung.* Vf. zeigt durch Tierversuche die Wirkung des Diphtherieantitoxins, über dessen Darst. er später näheres mitteilen wird. Das hierbei benutzte Diphteriegift ist durch Filtration einer mäfsig giftigen, $2^1/_2$ Monate alten Diphtheriebouillonkultur durch ein PUKAL'sches Filter gewonnen u. durch Zusatz von 0,3 % Trikresol konserviert worden. 0,025 mg Diphtherieantitoxin einem Meerschweinchen injiziert und am Tage darauf, wo die Immunität in vollem Umfange aufgetreten ist, eine Giftdosis beigebracht, schützte das Tier nicht; wurde aber das Antitoxin mit dem Gifte gemischt injiziert, so blieb das Tier am Leben. Die Tierversuche lassen sich nur im Sinne einer direkten Giftzerstörung durch das Antitoxin deuten. Um das Leben der Tiere zu erhalten, mufs man die doppelte bis dreifache Antitoxinmenge injizieren, wenn das Gift gesondert beigebracht wird. Die im Reagensglas bei direkter Berührung vor sich gehende giftzerstörende Wirkung des Antitoxins ist viel intensiver, als wenn man beide den Weg durch den Organismus machen läfst. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 356—58.) PROSK.

E. Kemmerich, *Fleischpepton ein Herztonicum.* Vf. hält auf Grund seiner Messungen bei Verabfolgung des KEMMERICH'schen Fleischpeptons die Wirkk. desselben teils in etwas der therapeutischen Digitaliswirk. ziemlich analog, teils ist sie eine eminent ernährende und den Puls kräftigende. Die Peptonwirkung ist $^3/_4$ Stdn. nach der Einnahme am deutlichsten, beginnt aber häufig schon nach 15 Min. und verschwindet allmählich nach 6 Stdn. Der hohe Gehalt des Präparates an Albumosen und Peptonen begünstigt als leicht resorbierbares Nährmaterial die Ernährung des Herzmuskels,

während sein Gehalt an Kaliphosphat und KCl die Wirkung der Kalisalze hinzufügt, welche bekanntlich durch Erhöhung des arteriellen Druckes u. Verlangsamung des Pulses diuretisch wirken. Die aromatischen Extraktivstoffe des Fleisches wirken aber als Geschmackskorrigens. Das Fleischpepton wie -extrakt besitzen eine schwach diuretische Wirkung. (Berl. klin. Wchschr. **31**. 238—41. Augusta-Hospital. Berlin.)
PROSKAUER.

L. Hugounenq, *Chemische Untersuchungen über die Flüssigkeit aus albuminoser Periostitis.* Ein periostitisches Sekret widerstand sehr lange der Fäulnis, obwohl es bei Sommertemperatur aufbewahrt worden war. Solche Fll. (von frisch entstandenen Entzündungen) haben eine D. von 1,020—1,035, ihre Rkk. sind schwach alkal. hervorgebracht durch Natriumcarbonat. Bei der Hitze des Wasserbades erstarren die periostitischen Fll. Die Eiweißkörper gehören verschiedenen Arten an; Vf. konnte Mucin, Nucleoalbumine, aber keine Peptone und Hemialbumosen auffinden; von anderen Stoffen wurden Harnstoff, Succinate, aber weder Kreatin, noch Leucin und Tyrosin, noch Harnsäure konstatiert. Bei den verschiedenen Punktionen wurden Fll. von nachstehender Zus. erhalten (in 100 ccm):

	A.		B.		
	Erste Punktion	Zweite Punktion	Erste Punktion	Zweite Punktion	Dritte Punktion
D.	1,035	1,014	1,031	1,024	1,023
W.	91,91	90,27	91,61	92,40	92,40
Fester Rückstand	8,09	9,73	8,39	7,60	7,60
Nucleoalbumin	—	—	0,87	0,70	0,73
Serum	—	—	5,61	5,67	5,14
Harnstoff	0,02	—	—	—	0,02
Succinate	—	—	—	—	0,10
Fette und undefinierbare Extraktstoffe	0,94	—	0,98	0,52	0,80
NaCl	0,359	0,430	0,489	—	—
Natriumsulfat	0,048	0,049	0,037	—	—
Natriumphosphat	0,060	0,072	0,064	—	—
Natriumcarbonat	0,089	0,069	0,506	—	—
Kaliumchlorid	0,126	0,079	0,039	—	—
Calciumphosphat	0,041	0,036	0,058	—	—

(J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 352—62. 1/4.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Ost, *Künstliche Herstellung kohlenstoffhaltiger Arzneimittel* (Forts. zu S. 651). 3. Schlaf- und Betäubungsmittel. Die Umwandlung von *Codeïn* in *Morphin* mittels Methylierung ist praktisch bedeutungslos, da sich ersteres zu spärlich im Opium findet. Das *Apomorphin* aus dem Morphin mit konz. HCl dargestellt, besitzt keine narkotischen Eigenschaften mehr, sondern ist in Dosen von 5—10 mg ein vorzügliches Brechmittel. — Die Bemühungen, ein ganz gefahrloses *Chloroform* für die Narkose herzustellen, sind bis jetzt noch nicht erfolgreich gewesen. Weder das „Chloroform Pictet", noch das aus Salicylid-Chloroform gewonnene Präparat ist absolut lichtbeständig. Der *Äthyläther* kommt als Anästheticum in Deutschland wieder mehr in Gebrauch, wenn auch seiner allgemeinen Anwendung für die Narkose noch Schwierigkeiten entgegenstehen. *Bromäthyl* wird namentlich bei Zahnextraktionen mit Erfolg benutzt; *Methylenchlorid*, *Äthylidenchlorid* und *Pental* (Amylen) sind teuer und zum

Teil gefährlicher als Chloroform. *Stickoxydul* ist ebenfalls nicht ganz ungefährlich und wird nur noch mit Sauerstoff gemischt verwendet — Als örtliche Anästhetika kommen neben dem bereits erwähnten Cocaïn verflüssigtes *Chloräthyl* u. *Chlormethyl* in Betracht. — Das erste künstliche Hypnoticum war LIEBREICH's *Chloralhydrat*. Des Entdeckers Voraussetzung, dafs die spezifische Wirkung dieses Körpers auf der Abspaltung von Chloroform durch das alkal. Blut beruhe, hat sich nicht bestätigt. Der Preis eines Kilogramms ist bei freier Konkurrenz von 500 Mark (1869) auf 5 bis 6 Mark herabgegangen. In gröfseren Dosen wirkt Chloralhydrat herzlähmend. *Chloralamid* (richtiger Chloralformamid), sowie *Hypnal* (aus Chloralhydrat und Antipyrin) scheinen keine Vorzüge vor Chloralhydrat zu besitzen. Andere neuere Hypnotika, welche zu den Aldehyden, Ketonen oder Acetalen gehören, sind *Paraldehyd*, *Methylal*, *Acetal* und *Hypnon* (Acetophenon). Dieselben sind ebenso wie die unzuverlässigen *Urethane* meist schon wieder verlassen, weil sie keineswegs unschädlich sind; freier von Nebenwirkungen scheint *Amylenhydrat* (tertiärer Amylalkohol) zu sein. Allen Schlafmitteln weit überlegen ist das *Sulfonal*, Diäthylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$, 1888 von BAUMANN und KAST entdeckt und von den Farbwerken FR. BAYER & Co., vom Äthylthiosulfat ausgehend, dargestellt. 1 kg kostet 27 Mark. Schädliche Nebenwirkungen sind nicht beobachtet worden. Ähnliche Schlafmittel sind *Trional* und *Tetronal*. Hieran schliefsen sich die Nervina (Antineuralgica, Analgetica), *Antipyrin*, *Phenacetin*, sowie die *Salicylsäure*, deren künstliche einfache Darstellung aus Phenol und Kohlensäure 1875 von KOLBE entdeckt u. später von SCHMITT durch Anwendung von flüssiger Kohlensäure verbessert wurde. Derivate der letzteren sind die 1886 von NENCKI u. SALI entdeckten *Salole* (Salicylsäurephenylester), ferner die *Kresalole* (Salicylsäurekresolester), das *Betol* (β-Naphtolester), sodann die von der Firma HEYDEN Nachf. fabrizierten Präparate: *Dijodsalicylsäure*, *Sulfo-* und *Dithiosalicylsäure* und die *p-Kresotinsäure*. *Salophen* (BAYER & Co.) ist ein Acetylamidosalol, *Agathin* (Höchster Farbwerke), eine Verb. von Salicylaldehyd mit Methylphenylhydrazin, *Antispasmin*, ein Gemisch von Natriumsalicylat und Narceïn-Natrium.

4. Antiseptika. Die *Carbolsäure* wurde 1863 von LISTER in die Chirurgie eingeführt. Weniger giftig für den Menschen, aber an antiseptischer Wirkung nicht nachstehend, sind die Homologen der Kresole und die übrigen phenolartigen Bestandteile des Steinkohlenteers. Hierher gehören die *Saprocarbole* SCHENCKEL's (1884), das *Creolin* von PEARSON und von ARTMANN und das *Lysol* DAMMAN's. Den Übelstand, dafs diese Mittel in ihrer Zus. und Wirkung nicht ganz konstant sind, sucht v. HEYDEN Nachf. durch Herstellung der Präparate *Solveol* und *Solutol* zu vermeiden. Hieran schliefsen sich die anderen als Antiseptika benutzten Phenole: *Naphtol*, *Resorcin*, *Pyrogallol* und sein im Kern substituiertes Acetylderivat, das *Gallacetophenon* und schliefslich die *Salicylsäure* u. ihre bereits erwähnten Derivate. o-Phenolsulfosäure wird in wss. Lsg. als *Aseptol* u. *Sozolsäure* ganz wie Carbolsäure verwendet. Leider ist die Lsg. dieser Präparate nicht lange haltbar, da sich allmählich die unwirksame isomere p-Verb. bildet. *Asaprol* ist das Calciumsalz, *Alumnol* das Aluminiumsalz einer β-Naphtolsulfosäure, *Sozal* das Aluminiumsalz der p-Phenolsulfosäure. *Chinolin* besitzt ebenfalls antiseptische Eigenschaften; eine hervorragend bakterienvernichtende Kraft wird dem basischen o-Oxychinolinsalz der o-Phenolsulfosäure, dem *Diaphterin* zugeschrieben. Von bekannten Farbstoffen wirken antiseptisch Methylviolett und Auramin, blaues und gelbes *Pyoktanin*. Eine andere Gruppe von antiseptischen Stoffen wird vom *Jodoform* repräsentiert, dessen Heilkraft auf der Abspaltung von Jod beruht. Sein unangenehmer Geruch hat die Herstellung anderer jodreicher Präparate veranlafst. *Jodol*, Tetrajodpyrol ist geruchlos, steht aber dem Jodoform an Wirksamkeit nach. Dithymoldijodid wird als *Aristol* in den Handel gebracht; seine leichte Löslichkeit in fetten Ölen machen es sehr geeignet für Salben.

Ähnlich wirken das *Europhen*, Isobutyl-o-kresoljodid, die *Sozojodole* TROMMSDORFF's (Salze der Dijod-p-phenolsulfosäure), sowie andere jodhaltige Antiseptika.

Das basisch gallussaure Wismut hat als geruchloses, nicht giftiges Antisepticum unter dem Namen *Dermatol* schnell Eingang gefunden. Vielfach bewährt haben sich auch die Salze der *Ichthyolsulfosäure*. Das *Ichthyol*, ein schwefelhaltiges Öl, wird aus einem bituminösen Kalkschiefer Tirols, dem Seefelder Stinkstein, durch trockene Destillation gewonnen. Künstliche geschwefelte Kohlenwasserstoffe und Sulfosäuren hat E. JACOBSEN durch Erhitzen von ungesättigten Paraffinölen mit Schwefel hergestellt, das *Thiol*. Die Heilerfolge dieses Präparates, sowie des *Tumenols* sind noch zweifelhaft.

Kreosot, besser noch das reine *Guajakol* oder sein Benzoylderivat, das *Benzosol*, das *Styrakol* u. das *Guajakolcarbonat* werden innerlich bei Lungentuberkulose gegeben.

5. *Innere Antisepsis.* Die innere Antisepsis erfordert ein genaues Studium der Stoffwechselprodukte der einzelnen pathogenen Bakterien. SELMI hat 1873 zuerst die *Ptomaïne*, basische, den Pflanzenalkaloiden ähnliche Stoffe aus Leichen isoliert; seitdem hat namentlich BRIEGER zahlreiche derartige Substanzen, giftige u. ungiftige, dargestellt, welche als Fäulnisprodukte auftreten, teilweise aber auch im gesunden lebenden Organismus sich finden, wo sie als Spaltungsprodukte der Eiweifsstoffe durch Darmbakterien oder durch Fermente, wie Pankreas, Pepsin etc., entstehen. Ähnliche Stoffe werden bei gewissen Infektionskrankheiten von den Bakterien abgesondert: *Typhotoxin*, *Anthracin*, *Tetanotoxin*, *Convulsivin* etc. Noch bedeutsamer als diese alkaloidähnlichen Gifte scheinen die erst vor wenigen Jahren entdeckten, enorm giftigen, eiweifsartigen *Toxalbumine* zu sein, welche man aus Tetanus-, Milzbrand-, Cholerabakterienkulturen nach Abtötung der Bakterien erhalten hat. Auf Grund dieser Erfahrungen ergeben sich für die Bekämpfung der Infektionskrankheiten im Organismus zwei Wege: man sucht die Bakterien zu töten oder ihnen den pathogenen Charakter zu nehmen, indem man das von ihnen produzierte Gift unwirksam zu machen sucht. Den ersten Weg hat KOCH mit seinem *Tuberkulin* eingeschlagen, welches sich zwar als wertvolles diagnostisches Hilfsmittel erwiesen hat, als Heilmittel jedoch wegen seiner heftigen Nebenwirkungen keinen Eingang fand. Letztere sucht KLEBS mit seinem *Tuberkulocidin*, einem albuminartigen Bestandteile des KOCH'schen Tuberkulins, zu beseitigen. Aus denselben Überlegungen, wie das Tuberkulin, ist das *Antidiphteritin* von KLEBS und das *Cancroïn* von ADAMKIEWICZ hervorgegangen. Den anderen Weg, nur die giftigen Sekrete der pathogenen Bakterien unschädlich zu machen, hat man mit Erfolg durch das Impfen betreten. Hier kommt Vf. auf die Hypothese vom Toxin u. Antitoxin u. die Frage der Immunität zu sprechen und erwähnt BEHRING's Versuche mit *Jodtrichlorid* zur Abschwächung der Toxine.

Von neueren Heilmitteln mit spezifischer Wirkung wird noch das *Orexin* von PAAL und das *Spermin* erwähnt. Die Verss. zur Synthese des letzteren haben zum Diäthylendiamin, dem *Piperazin* geführt, welches durch seine Harnsäure l. Wirkung ausgezeichnet ist. (Z. angew. Ch. 1894. 239—46. 15/4. Hannover.) MEYER.

L. Portes und **G. Prunier**, *Calciumglycerinphosphat.* Man erhitzt ein Gemisch von 3 kg 60%ig. Phosphorsäurelsg. mit 3,6 kg reinem Glycerin sechs Tage hintereinander auf 100—110°, indem man täglich 3—4-mal umrührt. Die M. beginnt am zweiten Tage sich zu bräunen u. giebt Dämpfe aus. Am fünften Tage ist sie braun und raucht nicht mehr. Am siebenten Tage läfst man sie abkühlen, wobei sie zu einer durchsichtigen, klebrigen M. erstarrt. Man sättigt nun mit einer Kalkmilch ab, die durch Verteilung von 500 g gefälltem Ca-Carbonat in 2 kg W. bereitet ist. Das erhaltene Gemenge läfst man 2—3 Stunden absitzen und setzt dann wieder etwas ebenso bereitete Kalkmilch zu, bis der gröfste Teil der Acidität gesättigt ist. Man

hat ungefähr zwei Tage nötig, um zu diesem Punkt zu gelangen. Nachher wird filtriert u. das Filtrat genau mit Kalkmilch aus gelöschtem Kalk neutralisiert. Man filtriert nochmals u. fällt mit 90%ig. A. Der gefällte Nd. wird dekantiert, schliefslich filtriert und abgesaugt, in k. W. gelöst, filtriert und bei sehr niederer Temperatur eingedampft. Man erhält ein weifses, undeutlich krystallinisches Pulver, l. in 15 Tln. kaltem W., fast unl. in sd. W. Die Analyse ergab Zahlen, die den von der Formel $C_3H_7PO_6.2H_2O$ verlangten sehr nahe kamen. Das Salz soll Verwendung in der Therapie finden. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 393—96. 15/4.) SACHSSE.

Epaminonda Federici, *Bestimmung des Eisens in verschiedenen Salzen.* Die untersuchten Salze, d. h. pharmazeutischen Präparate, waren Eisenalbuminat, ammoniakalisches Eisencitrat, ein Doppelsalz von Eisenpyrophosphat mit Ammoniumcitrat und ein gleiches von Eisenarseniat mit Natriumcitrat. Es enthielt das:

Citrat	32,8%	Fe_2O_3	= 22,96%	Fe
Pyrophosphat	25,1 „	„	= 17,57 „	„
Albuminat	6,0 „	„	= 4,20 „	„
Arseniat	3,0 „	„	= 2,10 „	„

(Annali Chim. Farm. **19**. 217—22. April.) SACHSSE.

Paul Zipperer, *Neuere Arzneimittel auf dem Gebiete der physiologischen Chemie.* Dieser Vortrag fafst die neuen Methoden zur Bekämpfung der Infektionskrankheiten in anschaulicher Weise zusammen. Nach kurzer Erwähnung der Blutserumtherapie, welche wohl stets eine Domäne des Arztes bleiben wird, streift der Vortragende die klassischen experimentellen Unterss. EHRLICH's über Immunität und wendet sich zu KOCH's *Tuberkulin* u. seinem Abkömmling, dem *Tuberculocidin* von KLEBS. Kurze Besprechung findet auch das *Antidyphterin*, das *Malleïn*, das *Cancroïn* von ADAMKIEWICZ, sowie die von KOBERT entdeckten Blutpräparate *Hämol* und *Hämogallol*, worauf zum Schlufs die interessante Heilmethode mittels der Extrakte von Drüsen, welche durch den französischen Physiologen BROWN-SÉQUARD in die Medizin eingeführt worden ist, Erwähnung findet. Hierbei werden die Eigenschaften des *Spermins*, sowie die frappante Wirkung des Saftes der Glandula thyreoidea (Schilddrüse) bei Myxödem besprochen. (Z. angew. Ch. 1894. 253—55. 15/4. Vortrag, gehalten im Bezirksver. Frankfurt a. M. d. D. Ges. f. angew. Ch.) MEYER.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), *Weitere Mitteilungen über das Formalin.* Das Formalin vermag totes und lebendes Gewebe in Leder umzuwandeln, bezw. zu härten. Die Beobachtung wurde im Herbst 1892 gemacht, als Verss. angestellt wurden, Fleischstücke durch Formalindämpfe zu konservieren. Das Fleisch nahm hierbei durch die ganze M. eine elastische, lederartige, harte Struktur an. Häute erhalten, in verd. Formalinlsg. getaucht, eine lederartige Beschaffenheit; die Leimsubstanz war darin völlig verändert. Leim wird in eine harte, in W. unl. M. verwandelt. Lebendes Gewebe wird durch mehrmalige Bepinselung mit Formalin zum Absterben gebracht; das Nekrotisieren der Haut geht völlig schmerzlos u. ohne Eiterung vor sich. Es liegt der Gedanke nahe, therapeutisch das Formalin als Mittel gegen Lupus, Krebs oder in ganz dünner Lsg. (bis 0,5%) zum Ausspülen von Körperhöhlen anzuwenden. Es eignet sich ferner zum Härten u. Konservieren anatomischer Präparate. Diese Beobachtungen werden durch Verss. von LIEBREICH, HANSEMANN und BLUM bestätigt. (Pharm. Ztg. **39**. 206—7. [15/3.] 21/3. Berlin.) PROSKAUER.

F. Blum, *Weitere Mitteilungen über das Formol.* Vf. bemerkt auf die in vorst. Ref. berichteten Angaben der Chem. Fabrik auf Aktien, dafs er bereits früher dargethan habe, wie der Formaldehyd als verhältnismäfsig ungiftiges u. sicheres Konservierungsmittel für die Praxis in Betracht zu ziehen sei. Vor ihm hätten schon LOEW, BUCHNER u. SEGALL, TRILLAT u. ARONSON den Formaldehyd als Antisepticum u. Desinfiziens

empfohlen (**89.** I. 90; II. 460; **91.** I. 688; **92.** I. 524; II. 224. 457. 579; **93.** I. 750; II. 691). Ebensowenig kann die SCHERING'sche Fabrik die Priorität ihrer Angaben, daſs das Formaldehyd als Härtungsmittel verwendbar sei, für sich in Anspruch nehmen. (Pharm. Ztg. **39.** 244—45. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

H. Eckenroth, *Über Derivate des Salacetols.* Wird Salacetol, $C_6H_4<^{COO.CH_2COCH_3}_{OH}$, in 50%ig. A. gelöst, tropfenweise in der Wärme mit Bromlsg. versetzt, so bildet sich ein *Dibromsalacetol*, $C_6Br_2H_2<^{COO.CH_2.COCH_3}_{OH}$, weiſse, seideglänzende Nadeln aus h. A., F. 150° (unkorr.). Dasselbe geht beim kurzen Erhitzen mit Natronlauge in die bei 219° schm. 1,3,5-Dibromsalicylsäure, $C_6Br_2H_2<^{COOH}_{OH}$, über. Die Acetylierung des Salacetols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ergiebt *Acetylsalacetol*, $C_6H_4<^{COO.CH_2COCH_3}_{O.C_2H_3O}$. Lange, glänzende Nadeln aus W., F. 54°. Durch Verseifung entsteht daraus die bei 118° schm. Acetylsalicylsäure, $C_6H_4H_2<^{COOH}_{O.C_2H_3O}$. (Pharm. Ztg. **39.** 219. 28/3. Ludwigshafen a. Rh. Chem. Inst.) MEYER.

M. Hanriot u. **Ch. Richet,** *Chloralose.* Vff. bringen hierzu noch die folgenden Nachträge zum Teil mit bezug auf die seit ihrer letzten Arbeit (S. 72) erschienene Arbeit von PETIT und POLONOWSKI (S. 651). Die Lsg. der Chloralose in Alkalien scheint von keiner Verb. begleitet zu sein, da Ä. aus diesen Lsgg. Chloralose auszieht. Parachloralose reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, Chloralose wenigstens nicht sofort, die allmählich bei Chloralose eintretende Reduktion ist auf deren Zers. durch das Kali zurückzuführen. Verd. Säuren sind auf Chloralose ohne Einwirkung, die Spaltung, die PETIT u. POLONOWSKI beobachtet haben, beruhte auf der Anwendung konz. Säuren. Die von diesen Autoren gegebene Formel ist bis auf unbedeutende Abweichungen identisch mit der der Vff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11.** 303—5. 5/4.) SACHSSE.

Schinzinger, *Loretin.* Die reine m-Jod-o-oxychinolinanasulfosäure, welche von den Höchster Farbwerken unter dem Namen *Loretin* in den Handel gebracht (**93.** II. 576) und als Ersatz für Jodoform empfohlen wird, bildet ein blaſsgelbes, geruchloses Pulver, ist sehr beständig und wird in trockenem Zustande weder durch Luft, noch durch Einw. des direkten Sonnenlichtes zersetzt. Vf., der das Loretin fast ½ Jahr lang bei allen Operationen verwendete, betont die Geruchlosigkeit, die reizlose Wirkung und die Ungiftigkeit des Präparates. Nach Verss. von FENZLING und METZ ist es als Streupulver bei stark sezernierenden Wunden, in kalt gesättigter Lsg. als Waschwasser für Wunden, als Loretincollodium (5—10%) zum Abschluſs der Wunden und bei Erysipel, als Loretinstifte, 5—10% mit Kakaobutter zum Einlegen in Fistelgänge zu verwenden. (Therap. Monatsh. **8.** 72—73.) PROSKAUER.

E. Holdermann, *Nochmals Loretin.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von AMMELBURG (S. 907). Die in sehr gereiztem Tone gehaltene Entgegnung bietet wenig Positives. Was die Zweckmäſsigkeit, resp. Schädlichkeit der Patentierung von Arzneimitteln, deren Erörterung einen breiten Raum einnimmt, mit der vorliegenden Frage der Basicität des Loretins zu thun haben soll, ist nicht recht ersichtlich. Die in der ersten Publikation gemachte Angabe, daſs das untersuchte Loretin Alkalisalz enthalten habe, wird AMMELBURG gegenüber aufrecht erhalten u. zugleich bemerkt, daſs eine neuerdings bezogene Probe Loretin sich als alkalifrei erwiesen habe. Die Schluſsbemerkungen entfernen sich weit von der Objektivität, welche den Vf., wie er selbst sagt, bei seinen Beobachtungen geleitet hat. (Apoth.-Ztg. **9.** 300—1.) MEYER.

F. Goldmann, *Der Schmelzpunkt des Phenacetins.* Vf. bezweifelt die Richtigkeit der Angabe KINZEL's, dafs Phenacetin unterhalb 133° (132,8°) schmelze. Handelsproben, sowie aus A. und W. umkrystallisiertes Phenacetin schm. bei 134,0—134,4°. Diacetphenetidid im Phenacetin würde sich beim Lagern des Präparates durch Abspaltung freier Essigsäure zu erkennen geben. (Pharm. Ztg. **39**. 291.) HEFELM.

A. Hilger, *Zur chemischen Charakteristik der Bombay-Macis.* Es wurde der Farbstoff und das Fett der Bombay-Macis untersucht, um diese Drogue, welche als Surrogat für die sogen. Muskatblüte, den Samenmantel des Muskatnufsbaumes, der Banda-Macis, dient, zu charakterisieren. Zur Gewinnung des Farbstoffes wird das Rohmaterial mit Petroleumäther entfettet und dann mit 96%ig. A. extrahiert. Die vollständige Entfettung gelingt sehr schwer. Der so gewonnene Farbstoff ist ein rotbraunes, glänzendes, hygroskopisches Pulver, welches sich in A., Ä., Aceton, Eg. und Kalilauge mit prachtvoll tief orangeroter Farbe l., welche beim geringsten Überschufs von S. in gelb übergeht. Dieser Rohfarbstoff enthält noch Dextrose und in Bzl. l., zähflüssige, harzige Bestandteile, nach deren Extraktion ein amorphes, rotbraunes, nur noch sehr schwach hygroskopisches Pulver zurückbleibt, welches bei 34 bis 38° zusammensintert. Es wirkt gegen FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. reduzierend und liefert mit schm. Kali Hydrochinon und Brenzkatechin. Die Zus. entspricht am besten der Formel $C_{29}H_{38}O_7$. Das Verhalten des Farbstoffes in alkoh. Lsg. verglichen mit dem Farbstoffe der Banda-Macis gegen Reagenzien wurde eingehend studiert. Aufser einem gelben Harz scheidet sich bei der Reinigung des Rohfarbstoffes aus der Benzollsg. ein amorphes und ein krystallinisches gelbes Pulver ab. Letzteres, bei 117—118° schmelzend, hat die Zus. $C_{29}H_{42}O_6$. Der Farbstoff ist danach wahrscheinlich ein Oxydationsprod. dieses Körpers.

Das durch Extraktion mit Petroleumäther gewonnene und mit Wasserdampf von ätherischen Ölen befreite Fett enthielt neben geringen Mengen freier Fettsäuren und etwas *Cholesterin*, *Stearin*, *Palmitin* und *Oleïn*. Myristin, der wesentlichste Bestandteil des Fettes der Muskatnüsse, konnte nicht nachgewiesen werden. (Forschungsberichte über Lebensm. **1**. 5. 136—43. 30/3. München.) MEYER.

Arpád Bókai, *Pharmakologische Untersuchungen mit bitteren Stoffen.* Das Quassin und Columbin vermehren die Magensekretion und regen die Bildung des Verdauungssekretes an. Die Pepsin- und Trypsinverdauung in Ggw. bitterer Stoffe prüfte REUSZ. Die Verss. ergaben für Gentianin, Erythrocentaurin, Quassin, Absynthin, Lupulin, cetrarsaures Kalium, Calumbin, Condangurin, dafs sie auf die künstliche Magenverdauung einen ganz unbedeutenden, und zwar störenden Einfluſs üben, während einzelne von ihnen, wie Absynthin, Quassin, Gentianin, Condurangin, selbst in geringen Dosen, auf die Pankreasverdauung einigermafsen vorteilhaft einwirken. Nach VAS zeigten Absynthin, Cetrarin, Calumbin, Condurangin und Quassin weder antiseptische, noch kolyseptische Wirkung. Absynthin und Condurangin erwiesen sich gärungsfördernd, einige andere hatten geringe antifermentative Wirkungen. GÈZE-GAVA stellte fest, dafs die gepaarten Schwefelsäuren im Harne während der Einverleibung des Condurangins, Calumbin u. Absynthin vermindert waren. Cetrarin und Quassin erwiesen sich als ganz wirkungslos auf die Darmfäulnis. Die Wirkung der Bitterstoffe auf die Darmbewegung ist eine sehr verschiedene.

Vf. zerlegt die wohlthuende Wirkung der Bitterstoffe nach folgenden vier Richtungen: Sie befördern die Bewegungen des Magens und dadurch die mechanische Zerkleinerung der Speisen, sowie auch den innigen Kontakt dieser mit dem Magensafte; sie mäfsigen oder sistieren bei chronischen Erkrankungen abnorme Gärungs- und Fäulnisprozesse; vielleicht verrichten Pepsin und HCl ihre chemische Arbeit bei Ggw. der Bitterstoffe energischer. Sie steigern die Sekretion der Verdauungssäfte, indem sie die Fundus- und Pylorusdrüsen zu gröfserer Aktion anregen. Die Bitter-

mittel sind nicht gleichwertig u. dürfen für die Praxis der Therapie nicht schablonenmäfsig angewendet werden, vielmehr erfordern sie eine richtige Individualisierung. (Mittlg. pharmakol. Inst. Budapest; Therap. Monatsh. 8. 77—78.) PROSKAUER.

Patente.

C. A. Stahlström und **E. Parr**, London, *Verbesserte Methode zum Verseifen oder Mischen von Teeren, Ölen, Kohlenwasserstoffen und zur Benutzung derselben für Heiz-, Leucht- und andere Zwecke.* Man läfst einen feinen Strahl einer $^1/_2$—3%igen Alkalilsg. von 70—110° F. in Öl von gleicher Temperatur unter beständigem Umrühren einfliefsen und mischt noch nachher 5—15 Minuten. Auf diesem Wege vermag das Öl 150% W. aufzunehmen und kann für sich oder nach Vermischung mit Torf, Sägespänen, Kohlenstaub oder ähnlichen Materialien für Heiz- oder Leuchtzwecke verwendet werden. (EP. 2155. 31/1. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 139.) BODL.

F. Siemens, London, *Methode und Apparate zur Umwandlung nicht gasförmiger Kohlenwasserstoffe und von Materialien, die solche enthalten, in brennbares Gas.* Brennbares Gas wird aus Petroleum, Paraffin, Naphta, Fetten, Teeren, Harzen, Wachs, Naphtalin u. ähnlichen Materialen dargestellt, indem man dieselben anzündet, bei ungenügendem Luftzutritt die Verbrennung unterhält, und die entstehenden brennbaren Gase zusammen mit den Verbrennungsprodukten ableitet. Die Ausführung des Verfs. wird durch Beschreibungen und Zeichnungen erläutert. (EP. 4022. 23/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 139.) BODL.

F. B. Hill und **R. D. Brett**, London, *Verbesserte Methoden und Apparate zum Verbrennen für Kohlenwasserstoffe für Leucht- und Heizzwecke.* Schwere Kohlenwasserstoffe, wie Rohpetroleum oder Teer, werden statt durch einen Strom von Luft oder Wasserdampf, durch den Dampf eines leichteren KW-stoffes in feine Verteilung gebracht. (EP. 4211. 25/11. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 139—40.) BODL.

R. Hutchinson, Cowlairs N. B., *Behandlung von Wollfett und Trennung von dessen Bestandteilen.* Ein vom Lanolin verschiedenes, als *Lanichol* (für Lanicholesterin) bezeichnetes Produkt will der Vf. darstellen, indem neun Teile Wollfett mit aus einem Teile Harz bereiteten Natriumresinat gekocht werden. Hierdurch werden Verunreinigungen von eiweifs- oder gummiartigem Charakter entfernt. Man fügt Kochsalzlsg. hinzu und kocht mittels Wasserdampf, wobei so viel Kochsalz zugegen sein mufs, dafs nicht das gesamte Fett in Lsg. geht. Das ungelöste Fett wird wiederholt mit Kochsalzlsg. zur Entfernung von Verunreinigungen ausgekocht und zuletzt mit etwas Alkali enthaltendem W. Hierdurch werden freie Fettsäuren u. Seifen ausgewaschen, und das Lanichol steigt beim Stehen der Fl. an die Oberfläche, während durch Aussalzen der Waschwässer eine gute Seife erhalten wird. (EP. 6993. 5/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 260.) BODL.

A. F. B. Gomers, London, *Verbesserte Methode der Behandlung von Pflanzenfasern für Spinnereizwecke.* Die Fasern der Rinde von Urticaarten und von anderen Pflanzen werden durch Eintauchen in eine kalte Lsg. von Natriumthiosulfat vom Kalk befreit, indem hierbei l. Kalkthiosulfat entsteht. Gleichzeitig wird die Epidermis reduziert und leichter l. gemacht. Durch gutes Auswaschen wird die Kalkverbindung vollständig entfernt und die Faser darauf mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht, wieder gewaschen, in einer verd. Lsg. von Natriumhypochlorit und HCl geweicht, ausgewaschen und zur Entfernung der letzten Reste von Chlor mit verd. NH_3 behandelt, gewaschen und mit Seife ausgekocht. (EP. 18 358. 13/10. 92.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 248.) BODL.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Jodderivaten des Succinimids und substituierter Succinimide.* Succinimid und p-Äthoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimid werden in essigsaurer Lsg. mit Jod und Jodkalium behandelt. Das Jodderivat des Succinimids:

$$\left(\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NH\right)_4.J_2.KJ$$

krystallisiert in grofsen Tafeln oder monoklinen Prismen von rotbrauner Farbe mit dem F. 145° und kann aus A. oder Essigsäure umkrystallisiert werden. Die Jodderivate des p-Äthoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimids:

$$\left(\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>N.C_6H_4.OC_2H_5\right)_2.J_2.KJ$$

bilden im durchfallenden Licht rubinrote Krystalle, die in A. und Eg. ll. sind und bei 175°, bezw. 150° schmelzen. Sämtliche Jodderivate sollen als Medikamente Verwendung finden. (Patentbl. **15**. 318. DRP. 74017. 24/6. 93.)

J. D. Gilmour, Glasgow, *Darstellung von Cyanverbindungen.* Man stellt zunächst in bekannter Weise ein Cyanid her, indem man ein Alkali oder Erdalkali mit Kohle unter Überleiten von Stickstoff glüht. In die Lsg. des Cyanalkalis, bezw. -erdalkalis wird hierauf behufs Abspaltung von Cyanwasserstoffsäure Kohlensäure geleitet, die durch Verbrennen von Kohle im Luftstrom hergestellt wird. Hierbei erhält man gleichzeitig sauerstofffreien Stickstoff, der zu der oben erwähnten Cyanbildung Verwendung findet. (Patentbl. **15**. 279. DRP. 73816. 28/9. 93.)

S. Marasse, Berlin, *Darstellung von Salicylsäure.* Man läfst auf ein inniges Gemisch von Phenol und Pottasche in einem geschlossenen Gefäfs Kohlensäure bei erhöhter Temperatur (am vorteilhaftesten zwischen 130 und 160°) einwirken:

$$2C_6H_5OH + K_2CO_3 + CO_2 = 2C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOK\end{matrix} + H_2O.$$

Hierbei ist es wichtig, die Pottasche im Überschufs anzuwenden, damit das Gemenge auch in der Wärme seine pulverig trockene, von der Kohlensäure leicht in allen seinen Teilen durchdringbare Beschaffenheit behält. Aus dem Reaktionsgemisch wird in bekannter Weise die Salicylsäure durch Zusatz einer Mineralsäure gefällt u. dann gereinigt. (Patentbl. **15**. 215. DRP. 73279. 21/2. 93.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Darstellung von Derivaten des Δ_2-Keto-R-hexens.* 1.5-(δ)-Diketone, in denen an sechster Stelle, von der einen Carbonylgruppe aus gerechnet, eine Methylen- oder Methylgruppe sich befindet, können mit üblichen Kondensationsmitteln unter Wasseraustritt zu Δ_2-Keto-R-hexenen kondensiert werden (bezüglich der Nomenklatur dieser Verbb. siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1085). So erhält man z. B. durch Kochen von Benzalacetessigester und Desoxybenzoïn mit alkoh. Kali aus dem intermediär gebildeten Benzylidenacetessigesterdesoxybenzoïn unter Austritt von W. und Abspaltung der Carboxäthylgruppe das 3.4.5-Triphenyl-Δ_2-keto-R-hexen, welches beim Erkalten auskrystallisiert (F. 186°). Benzylidendiacetessigester und Methylendiacetessigester liefern unter dem kondensierenden Einfluls von Salzsäuregas 3-Methyl-5-phenyl-4.6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen (F. 86°), bezw. 3-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen (ein Öl). Aus letzterem erhält man durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure mittels Schwefelsäure das 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen (K. 202—203°). Die auf diese Weise dargest. ringförmigen Derivate des Δ_2-Keto-R-hexens, welche durch Hydroxylamin in Oxime übergeführt werden können, ferner Bromadditions- und -substitutionsprodukte liefern etc., sollen zu technischen und therapeutischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. **15**. 264. DRP. 73793. 7/3. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von p-Äthoxyphenylsuccinimid und von p-Methoxyphenylsuccinimid.* p-Amidophenetol-, bezw. p-Amidoanisolchlorhydrat oder p-Acetamidophenetol (Phenacetin), bezw. p-Acetamidoanisol werden mit Bernsteinsäure so lange erhitzt, bis die Wasser- u. Salzsäure-, bezw. die Essigsäurebildung vorüber ist; die erhaltenen Prodd. werden aus Alkohol umkrystallisiert. Das p-Äthoxyphenylsuccinimid, $\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>N—C_6H_4.OC_2H_5$, bildet farblose oder leicht gelb gefärbte prismatische Nadeln vom F. 155°, die in den üblichen Lösungsmitteln ll. sind. Das Methoxyphenylsuccinimid krystallisiert in farblosen oder wenig gefärbten, ebenfalls ll. Nadeln vom F. 165°. Beide Verbb. sollen als Medikamente Verwendung finden. (Patentbl. **15**. 279. DRP. 73804. 24/6. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Aminbasen der Fettreihe.* Das Verfahren besteht darin, daſs man die Aldehydammoniake oder Gemische von Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak der Reduktion (z. B. mittels Zinkstaub und Salzsäure) unterwirft. Behufs Darst. des Methylamins nach diesem Verf. kann das Formaldehydammoniak durch Hexamethylenamin ersetzt werden. (Patentbl. **15**. 279. DRP. 73 812. 9/8. 93.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Anstatt, wie im Hauptpatent, Säurederivate des Äthylendiamins auf Glykolnatrium einwirken zu lassen, kann man auch auf umgekehrtem Wege durch Erhitzen der Natriumverbb. der Säurederivate des Äthylendiamins mit wasserfreiem Glykol auf 170—200° oder mit Äthylenchlorid oder -bromid auf niedrige Temperatur zum Piperazin gelangen. Bei Verwendung von Äthylenchlorid, bezw. -bromid entsteht zunächst das Säurederivat des Piperazins, welches dann durch Säure oder Alkali verseift wird. Die genannten Natriumsäurederivate des Äthylendiamins erhält man, indem man Natrium entweder auf das geschmolzene Säurederivat oder auf das in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Anilin) gel. Säurederivat bei Siedetemperatur des Lösungsmittels einwirken läſst. (Patentbl. **15**. 216. DRP. 73 354. 23/4. 93. — Zus.-Pat. zu 67 811. 13/7. 92. — C. **93**. II. 128.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Homologen des Pyrazins.* Man erhält ein von Pyridinbasen freies Gemisch von Pyrazinbasen, wenn man bei der bereits bekannten Dest. von Glycerin mit den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren Ammoniak leicht abgebende Körper, wie z. B. kohlensaures oder carbaminsaures Ammonium, zusetzt. Das durch Dest. mit Wasserdampf gereinigte Destillat enthält in vorwiegender Menge das 2 : 5-Dimethylpyrazin, $C_4H_2.(CH_3)_2N_2$ (K. 155°), und in geringer Menge ein Dimethyläthylpyrazin, $C_4H(CH_3)_2.(C_2H_5)N_2$ (K. 178°), welche Körper durch fraktionierte Dest. von einander getrennt werden. (Patentbl. **15**. 263. DRP. 73 704. 28/4. 93.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung der Benzoylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Äther.* In derselben Weise, wie die Acetyl- u. Propionylverbb. der p-Oxyphenylurethane, bezw. deren Äther, $C_6H_4(OH)N{<}^{H}_{COOR'}$ bezw. $C_6H_4(OR^1)N{<}^{H}_{COOR}$, im Hauptpatent lassen sich auch die Benzoylverbb. derselben: $C_6H_4(OH)N{<}^{COC_6H_5}_{COOR}$, bezw. $C_6H_4(OR^1)N{<}^{COC_6H_5}_{COOR}$, durch Benzoylierung (mit Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid) gewinnen. Diese Verbb. bilden wohl charakterisierte, krystallisierende Körper von vorteilhaften medizinischen Eigenschaften analog den Acetyl- u. Propionylverbb. des Hauptpatentes. (Patentbl. **15**. 216. DRP. 73 285. 2/6. 93. — Zus.-Pat. zu 69 328. 12/11. 92. — C. **93**. II. 600.)

J. D. Riedel, *Darstellung von p-Phenetolcarbamid.* Gemäſs dem Verfahren des Patentes Nr. 63 485 wird Äthoxyphenylisocyanat, welches durch Einw. von Kohlenoxychlorid entweder auf p-Phenetidin bei 230°:

$$C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 + COCl_2 = C_6H_4(OC_2H_5).N:CO + 2HCl$$

oder auf salzsaures p-Phenetidin bei etwa 280°:

$$C_6H_4(OC_2H_5)NH_2.HCl + COCl_2 = C_6H_4(OC_2H_5).N:CO + 3HCl$$

oder auf geschmolzenen Di-p-phenetylharnstoff:

$$CO(NHC_6H_4OC_2H_5)_2 + COCl_2 = 2C_6H_4(OC_2H_5).N:CO + 2HCl$$

erhältlich ist, in überschüssiges starkes Ammoniak gebracht, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$C_6H_4(OC_2H_5).N:CO + NH_3 = CO{<}^{NH.C_6H_4(OC_2H_5)}_{NH_2}.$$

(Patentbl. **15**. 263. DRP. 73 698. 25/10. 92.)

P. Fritsch, Marburg, Hessen, *Darstellung von Isochinolinderivaten.* Das Verf. stützt sich auf die Beobachtung, daſs die 1.2-Ketolester (1.2-Ketole = Ketonalkohole

der Formel OH—CH—CO) derjenigen Benzoësäuren, welche in beiden Metastellungen zur Carboxylgruppe Hydroxyl- oder Alkyloxylgruppen enthalten (z. B. s-Dioxybenzoëacetol, s-Diäthoxybenzoëacetol, s-Dioxybenzoëbenzoylcarbinol, Gallacetol), durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln sich zu Isocumarinderivaten kondensieren lassen:

$$C_6H_3.CO.O.CH.CO = H_2O + C_6H_4.CO.O.C : C.$$

So erhält man aus s-Dioxybenzoëacetol, s-Diäthoxybenzoëacetol, s-Dioxybenzoëbenzoylcarbinol und Gallacetol, bezw. B-2, 4-Dioxy-4-methylisocumarin (F. 258°), B-2, 4-Diäthoxy-4-methylisocumarin (F. 131°), B-2, 4-Dioxy-4-phenylisocumarin (F. 268°) und B-2,3,4-Trioxy-4-methylisocumarin (F. 293°). Durch Erhitzen mit Ammoniak gehen diese Isocumarinderivate in Isochinolin- (Isochinolon)-derivate über:

$$C_6H_4.CO.O.C : C + NH_3 = C_6H_4.CO.NH.C : C + H_2O.$$

Die den genannten Isocumarinderivaten entsprechenden Isochinoline schmelzen beziehentlich: über 300°, bei 218°, über 300°, über 300°. (Patentbl. **15**. 263. DRP. 73 700. 14/2. 83.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von caffeïnsulfosauren Salzen.* Chlor- oder Bromcaffeïn wird mit einer wss. Lsg. eines l. neutralen Sulfits (z. B. Natriumsulfit) am Rückflufskühler oder im Autoklaven erhitzt. Das caffeïnsulfosaure Natrium bildet ein weifses, in W. ll. und in A. unl. Pulver. (Patentbl. **15**. 318. DRP. 74 045. 14/7. 93.)

J. E. Stroschein, Berlin, *Darstellung einer Lösung von citronensaurem und schwefelsaurem Natron aus Citronensaft.* Beim Vermischen der Schwefelsäure mit dem die Citronensäure enthaltenden Citronensaft ist es nicht zu vermeiden, dafs die Schwefelsäure verkohlend auf die organische Substanz wirkt, so dafs nach Zusatz eines Alkalis stets ein mehr oder weniger gebräuntes Salz erhalten wird. Um dies zu vermeiden, bläst man die Schwefelsäure durch einen Injektor mittels Kohlensäure in den Citronensaft, dem das Alkali gleichzeitig zugesetzt wird. Die Kohlensäure umhüllt hierbei die Schwefelsäureteilchen, so dafs die Alkalien Zeit finden, sich mit den im Citronensaft enthaltenen Säuren zu sättigen, bevor die Schwefelsäure von der Kohlensäure frei gegeben wird. Durch die Verdunstung der Kohlensäure wird aufserdem das Gemisch derart abgekühlt, dafs die verkohlenden Eigenschaften der Schwefelsäure kaum zur Geltung gelangen können. (Patentbl. **15**. 299. DRP. 73 893. 3/5. 93.)

C. Kellner, Hallein bei Salzburg, *Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Prozessen erforderlichen Energie.* Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren bezweckt die rationelle Ausnutzung der bei gewissen elektrolytischen Verf. sekundär auftretenden chemischen Energie, bezw. der hierbei freiwerdenden Bildungswärme, und zwar für das elektrolytische Verf. selbst, so dafs hierdurch die sonst zur Durchführung desselben notwendige elektrische Energie, welche von irgend einer Stromquelle geliefert werden mufs, wesentlich verringert wird. Dies wird erreicht durch Anordnung einer Kathode aus Quecksilber in der Zersetzungszelle in der Weise, dafs dieses Quecksilber zugleich als Anode in einer besonderen, an die Zersetzungszelle in der Weise, dafs dieses Quecksilber zugleich als Anode in einer besonderen, an die Zersetzungszelle angrenzenden Kammer (Bildungszelle), in welcher das Quecksilber behufs Abgabe des aufgenommenen Kations (z. B. Natrium) mit Wasser oder einer anderen Fl. in Berührung kommt, mit einer dritten Elektrode geschaltet wird. Der gesamte Apparat besitzt somit drei Elektroden, von denen die durch das Quecksilber gebildete eine doppelte Rolle spielt, nämlich als Kathode für den Zersetzungsraum u. als Anode für den Bildungsraum. Die durch den Übergang des Kations in die Lösefl. freiwerdende Wärme setzt sich in Elektrizität um u. wird für den elektrolytischen Hauptprozefs selbst nutzbar gemacht. (Pbl. **15**. 256. DRP. 73 224. 17/8. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 22. Mai 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 24. 13. Juni.

Anorganische Chemie.

T. L. Phipson, *Über die Natur des Stickstoffs.* Der Vf. glaubt, seine Ansicht, dafs der Stickstoff ein inaktives Gas sei, der Öffentlichkeit nicht vorenthalten zu dürfen. (Chem. News **69**. 207. 4/5.) BODLÄNDER.

George J. Burch und **J. W. Dodgson**, *Die Einwirkung konzentrierter Säuren auf gewisse, im Kontakt miteinander befindliche Metalle.* Bringt man in ein Gemisch von einem Teil HNO_3, D. 1,436 mit 5 Teilen H_2SO_4, D. 1,84, ein aus *Kupfer* und *Silber* zusammengesetztes Paar, so löst sich vom Kupfer nur äufserst wenig, vom Silber aber eine beträchtliche Menge auf. Je mehr W. man zusetzt, um so mehr Kupfer geht in Lsg.; die Menge des gelösten Silbers nimmt stetig ab, bis auf 1 Mol. H_2SO_4 5 Mol. W. kommen. Bei weiterer Verdünnung steigt sowohl die Menge des gelösten Silbers, wie die des Kupfers. Bringt man in ein Gemisch von 10 Teilen H_2SO_4, D. 1,84, mit einem Teil HNO_3, D. 1,436, ein *Magnesiumsilberpaar*, so behält das Magnesium sein glänzendes Aussehen, während sich das Silber löst. Es findet keine Gasentwicklung statt. Die Menge des von der Einheit der Oberfläche gelösten Silbers ist 61,5-mal so grofs, wie die des Magnesiums. Beobachtungen über die hierbei auftretenden elektrischen Erscheinungen werden später mitgeteilt werden. Durch konz. H_2SO_4 wurde Natrium, welches mit einem Glasstab so beschwert war, dafs es in der Säure untersank, bei 16° weniger schnell angegriffen, als durch W. Das Metall löste sich unter ruhiger, gleichmäfsiger Gasentwicklung und geringer Erwärmung. Durch Berührung des Natriums mit einem anderen Metall wird die Einw. des Lösungsmittels meist verzögert. Wenn man *Natrium* in Kontakt bringt mit *Platin*, *Kohle* oder *Eisen*, so entwickelt sich Gas nur an diesen Metallen, während das Natrium vollständig blank bleibt. Bei der Berührung mit Kohle war ein Natriumwürfel von 5 mm Seitenlänge auch nach 8 Stunden nicht vollständig gelöst. *Blei* und *Zinn* verzögern die Auflösung von Na erheblich, *Zink* nur sehr wenig, *Aluminiumnatrium-* und *Magnesiumnatriumpaare* werden sehr lebhaft von der konz. Säure angegriffen und geraten innerhalb derselben in Brand. Die Einw. der Säure auf ein *Kadmiumnatriumpaar* war äufserst langsam, *Nickel* mit *Natrium* verbunden, entwickelt fast gar kein Gas und bedeckt sich in der Nähe des Natriums mit einer braunen Haut. *Antimon* und *Wismut* üben den stärksten, schützenden Einfluſs, und das Natrium bleibt tagelang ungelöst. Beide Metalle laufen in der Nähe des Natriums an. *Silber* wird in Berührung mit Natrium schwarz; es entwickeln sich wenig Gasblasen, und das Natrium löst sich langsam auf. Während also Natrium und Magnesium für sich erst nach längerer Einw. vollständig von Schwefelsäure gelöst werden, ein Magnesiumsilberpaar fast gar nicht und ein Natriumsilberpaar sehr langsam von der Säure angegriffen wird, wird ein Magnesiumsilberpaar unter Feuererscheinung schnell zersetzt. *Kupfer* bedeckt sich in Berührung mit Natrium mit den bei dessen Auflösung entstehenden Gasen. Das Natrium bleibt glänzend und entwickelt ein geruchloses Gas, welches ein mit Kaliumjodat und Stärke imprägniertes Papier blau färbt. Die Flüssigkeit bleicht weder Lackmus, noch Indigo und giebt keinen Nd. mit Silbernitrat. Beim Erhitzen entwickelt die Fl. SO_2. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 225—26. 11/5.) BODLÄNDER.

L. Zehnder, *Natriumstickstoff.* Gelegentlich der Herstellung von Entladungsröhren, welche zur objektiven Darstellung der HERTZ'schen Spiegelversuche mit Strahlen elektrischer Kraft bestimmt waren, beobachtete Vf. an dem elektrolytisch in die Röhren eingeführten Natrium rote, dunkelrotbraune oder dunkelblaue Beschläge. Der rote Beschlag, und wahrscheinlich auch der blaue, bestanden aus Natriumoxydulverbb., die sich rasch in W. auflösten. Dagegen enthielt der dunkelrote Beschlag unzweifelhaft Stickstoff. Vf. suchte nun zu ermitteln, unter welchen Versuchsbedingungen eine solche N-Absorption durch das Na sich nachweisen lasse. Aus den Verss. ging unzweifelhaft hervor, dafs bei der Glimmentladung in Stickstoff solcher von Natrium aufgenommen werden kann, vermutlich unter Bildung einer chemischen Verb. (NNa_3 ?), sobald metallisches Na auf die Kathode gelangt ist. Diese Verb. selbst schlägt sich aber nicht auf der Kathode, sondern vielmehr in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen nieder und bildet dort einen mehr oder weniger dunklen, rotbraunen Beschlag. (WIEDEMANN's Ann. **52**. 56—66. 5/5.) SACHSSE.

R. Helmhacker, *Die Platinproduktion Rufslands.* Die Mitteilung enthält nur Angaben von volkswirtschaftlichem Interesse. Die mittlere jährliche Produktion Rufslands an Platin betrug von 1880—1890 197,5 Pud. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **53**. 157—59. 11/5.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Nascierendes Silber.* Der Vf. glaubt, dafs in einer mit einem Entwickler versetzten Silberlsg. sofort, ohne dafs die Rk. eine meßbare Zeit erfordert, das Silber reduziert wird, dafs es sich aber in der Fl. im Zustande einer Suspension oder einer übersättigten Lsg. befindet. Würden gar keine Krystallisationszentren in der Fl. oder an den Wänden vorhanden sein, so würde die Fl. unbegrenzt lange klar bleiben. Das Silber wird von den immer vorhandenen Zentren angezogen und ballt sich an ihnen zusammen, und dieser Vorgang erfordert Zeit. Bei der Entwicklung einer Platte bilden die belichteten Stellen die Krystallisationszentren. (Phot. Arch. **35**. 129—33. 1/5.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier, *Kupferbromid.* Verd. Lsgg. dieses Salzes haben eine blafsblaue Farbe, die beim Konzentrieren allmählich smaragdgrün und endlich rotbraun wird. Dann scheiden sich Krystalle von $CuBr_2$ ab. Im Winter scheiden die braunen Lsgg. manchmal das Hydrat $CuBr_2.4H_2O$ ab, das man jedenfalls leicht erhält, wenn man in die Lsg. einige fertige Krystalle des Hydrats einrührt. Die Lösungswärme des wasserfreien Bromids beträgt +7,9 Cal., die des Hydrats —1,5 Cal., woraus die Hydratationswärme des wasserfreien Bromids (auf festes W. bezogen) = +3,7 Cal. folgt, d. h. weniger als 1 Cal. für 1 Mol. W. Vf. hat früher gezeigt, dafs bei den Metallchloridhydraten die Moleküle W., die mit einer geringeren Wärme als 2 Cal. (pro Mol. W. im festen Zustande) aufgenommen werden, schon in der Kälte in einer trockenen Umgebung wieder entweichen. Dasselbe ist auch hier der Fall, da die flaschengrünen Krystalle des Hydrats sich schon über Schwefelsäure in dunkles Anhydrid verwandeln. An der Luft zerfliefsen sowohl die Krystalle des Hydrats als des Anhydrids. Absol. A. l. das Anhydrid zu einer dunklen, rotgelben Fl., ähnlich einer Jodlsg. Setzt man wenig Kupferbromid zu einer konz. HJ-Lsg., so zeigt die erhaltene Lsg. eine prachtvolle Purpurfarbe von sehr starker Intensität.

Diese Rk. kann man zum Nachweis von Kupfersalzen anwenden. Setzt man zu einer farblosen konz. Lsg. von HBr einen einzigen Tropfen einer Cu-Lsg., die 1 At. Cu in 4 l enthält, so erhält man eine starke Purpurfärbung. Mit einer 100-fach verd. Lsg. wird die Fl. noch Lila, und sogar bei 1 At. Metall in 2000 l, oder 1 Teil Cu in 30 000 Teilen W. ist die Färbung noch wahrnehmbar. Die konz. HBr kann vorteilhaft durch Bromkalium und eine gesättigte Lsg. von Orthophosphorsäure ersetzt werden. Das schwach erhitzte Gemisch färbt sich beim Erkalten mehr oder weniger Lila, je nach dem Gehalte des zugesetzten Tropfens an Cu. Vf. glaubt,

dafs dieser Nachweis des Cu feiner sei, als jeder andere, aufserdem wird er nicht durch die Gegenwart kleiner Mengen anderer Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, gestört. (C. r. **118**. 980—83. [30/4.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Ad. Stengel, *Krystallbestimmung einiger neuer organischer Verbindungen.* Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die krystallographische Unters. folgender Substanzen: 1. Pikolinsäureamid, 2. Jodäthylpikolinsäureäthylester, 3. Äthylpyridinchlorid-Chloroplatinat, 4. α-Amidopyridin-Chloroplatinat, 5. Mesoweinsäurenitril, 6. Bromlakton der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure, 7. Dibromid der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure, 8. Amid der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure, 9. Bariumsalz der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure. (Monatshefte f. Chemie 1894. 183—99. März. [1/3.*] Wien. Mineral. Mus. d. k. k. Univ.) MEYER.

Berthelot, *Isomere Propylene und deren Sulfate.* Das eine Propylen ist das gewöhnliche von BERTHELOT (1855) entdeckte Propylen, das den Isopropylalkohol liefert, das andere ist das von FREUND dargestellte Trimethylen, das nach diesem Forscher normale Propylverbb. giebt. Nach den Messungen der Verbrennungswärme wäre das gewöhnliche Propylen das wahre Homologe des Äthylens, da es sich durch Addition von Kohlenstoff und Wasserstoff mit der normalen Entwicklung von +5,2 Cal. bildet, während das Trimethylen aus dem Äthylen mit Absorption von —2,5 Cal. entstehen würde. Es enthält also im Verhältnis zum Äthylen einen Energieüberschufs von +7,7 Cal., der mit der dem Trimethylen zugeschriebenen cyklischen Konstitution unvereinbar ist. Nach der Bildung normaler Propylverbb. aus dem Trimethylen müfste dieser KW-stoff das wahre Homologe des Äthylens sein. Es ist indes möglich, dafs der Energieüberschufs, den das Trimethylen im Vergleich mit seinen Isomeren hat, auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen ist, wie sie Vf. für das Terebenten im Vergleich mit seinen Homologen, Camphen und Terpilen, nachgewiesen hat, nämlich auf die Existenz von beweglichen Typen, die sich mit Wärmeentwickelung in feste Typen umwandeln lassen, die einzigen, die man durch wirkliche Formeln darstellen kann.

Zur Lsg. dieser Frage hat Vf. die neutralen Sulfate der KW-stoffe dargestellt, die zunächst einfach und ohne weiteres Eingehen auf die theoretische Frage beschrieben werden. Sowohl Propylen als Trimethylen werden von konz. Schwefelsäure in der Kälte absorbiert, wobei sich mit Trimethylen das *neutrale Trimethylensulfat* $(C_3H_7)_2SO_4$ bildet. Dasselbe bildet ein schweres, neutrales äther. Öl, das sich kaum in W. l. und sich mit Wasserdämpfen destillieren läfst. Kali zersetzt es langsam bei 100° in Propylalkohol und Schwefelsäure. Äthylen wird, woran Vf. erinnert, von Schwefelsäure nicht oder nur bei sehr langem Umschütteln absorbiert. — Das *neutrale Propylensulfat* wird unter denselben Verhältnissen mit Propylen erzeugt und hat auch dieselbe Zus. $(C_3H_7)_2SO_4$, auch äufserlich unterscheidet es sich von dem Trimethylensulfat kaum, nur dafs es sich viel leichter zers. und sich in W. leicht l. und dabei verschwindet. Man findet hier die geringere Stabilität der Derivate sekundärer Alkohole wieder. — Das *neutrale Isobutylensulfat* bildet sich aus Isobutylen, durch Einw. von Zinkchlorid auf Isobutylalkohol dargestellt, und Schwefelsäure in derselben Weise, wie die vorigen Verbb., nur ist die Zeitdauer der Bildung länger. Zus. $(C_4H_9)_2SO_4$. Die Verb. zers. sich in wenigen Tagen mit W. (C. r. **118**. 1009—13. [7/5.*].) SACHSSE.

A. Desgrez, *Hydratation des Allylens*, $CH_3—C\equiv CH$. Vf. ging für diesen Zweck von der unter dem Namen Tetrolsäure bekannten Allylencarbonsäure, $CH_3—C\equiv C—$

CO_2H, aus. Zur Darstellung der Tetrolsäure wurde Acetessigester nach u. nach mit Phosphorpentachlorid und W. behandelt. Die Rk. giebt zunächst β-Dichlorbuttersäure, die augenblicklich ein Mol. HCl verliert und sich in β-Chlorkrotonsäure umwandelt. Diese Säure giebt mit Kali Tetrolsäure:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + PCl_5 + H_2O = CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H + C_2H_5OH + POCl_3.$$
$$CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H = CH_3.CCl : CH.CO_2H + HCl.$$
$$CH_3.CCl:CH.CO_2H + KOH = KCl + CH_3.C \vdots C.CO_2H.$$

Die Tetrolsäure schm. bei 76° und zers. sich bei 210° in CO_2 und Allylen:

$$CH_3—C\equiv C—CO_2H = CH_3—C\equiv CH + CO_2.$$

Erhitzt man Tetrolsäure, die in ihrer achtfachen Menge W. aufgel. ist, auf 325 bis 330°, so erhält man Aceton, C_3H_6O, nach der Gleichung:

$$CH_3—C\equiv CH + H_2O = CH_3—CO—CH_3.$$

Die zweite mögliche Gleichung:

$$CH_3—C\equiv CH + H_2O = CH_3—CH_2—CHO$$

war nicht eingetreten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 391—94. 5/5.) SACHSSE.

J. Alfred Wanklyn u. **W. J. Cooper**, *Die Methode der fraktionierten Destillation erläutert durch die Untersuchung von Kerosen.* Durch wiederholte Fraktionierung zerlegten die Vff. das russische Kerosen in 24 Fraktionen, deren K. von 77° bis 280° variierte. Wiewohl keine einzige Fraktion auch nur annähernd konstanten K. hatte, und es den Vff. genügte, wenn die Hälfte der Fl. unter einer Temperatursteigerung von 2—3°, $^3/_4$ unter einer solchen von 5—6° übergehen, um die Fl. als einheitlich zu betrachten, glauben die Vff. doch aus dem Umstande, daſs einige Fraktionen eine den Formeln $C_{7,5}H_{15}$, $C_{8,5}H_{17}$ etc. entsprechende DD. besitzen, den Schluſs ziehen zu dürfen, daſs das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu halbieren sei! (Philos. Mag. [5.] **37**. 495—99. Mai.) BODLÄNDER.

I. M. Lovén, *Über die Affinitätsgröſsen einiger schwefelhaltigen Substitutionsderivate von der Essigsäure u. der Propionsäure.* Folgende Tabelle enthält die vom Vf. mit Hilfe der elektr. Leitfähigkeit gefundenen Affinitätskonstanten:

	S	S_2	S_3	SO_2
Essigsäure	0,049	—	—	1,30
Propionsäuse α	0,049 0,044	0,090	0,080	1,03
Propionsäure β	0,0078	0,009	—	0,024
Essigsäure-Propionsäure α	0,048	—	—	1,24
Essigsäure-Propionsäure β	0,025	—	—	0,51
Propionsäure $\alpha\beta$	0,021	—	—	—

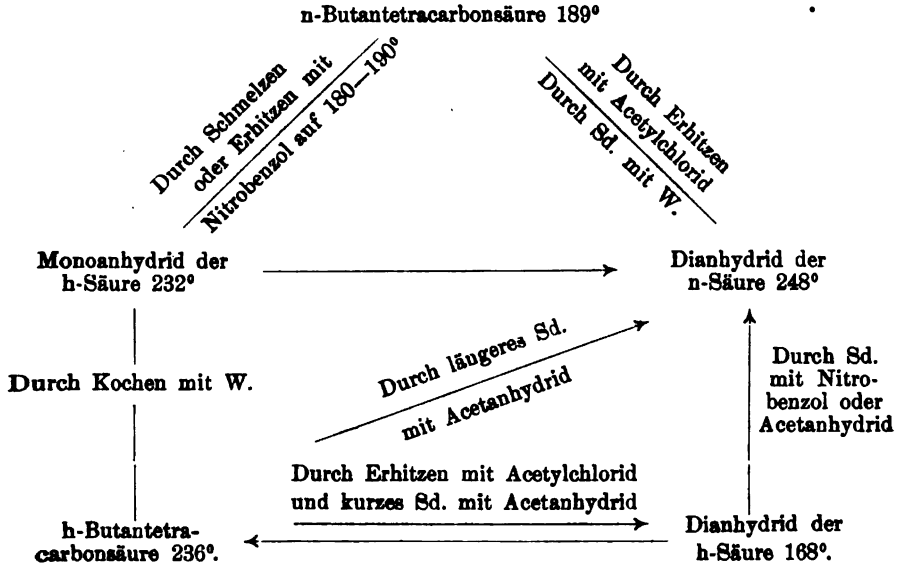
(Z. physik. Chem. **13**. 550—60. 6/4. Lund.) NERNST.

Edv. Hjelt, *Über die Kohlendioxydabspaltung bei den alkylsubstituierten Malonsäuren.* Die Bestimmungen wurden bei 145° mit folgenden Säuren vorgenommen: Malonsäure, Methylmalonsäure, Äthylmalonsäure, n-Propyl-, i-Propyl-, Allyl- und Benzylmalonsäure. Es ergab sich, daſs eine Einw. der Alkyle, wie sie bei der intramolekularen Wasserabspaltung zu beobachten ist, nicht stattfindet. Von Methyl, Äthyl und Propyl wird die Rk. kaum beeinfluſst, durch i-Propyl wird sie etwas verzögert, während i-Propyl bei der Wasserabspaltung am stärksten beschleunigend wirkt. Allyl und Benzyl erhöhen die Leichtigkeit der Rk. bedeutend, vermutlich, weil sie negative Radikale sind. Gröſse und Raumerfüllung der Alkyle sind von untergeordneter Bedeutung für die Festigkeit der C-Bindung, bestimmend ist die

chemische Natur der Alkyle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1177—78. 7/5. [27/4.] Helsingfors. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

K. Auwers und **A. Jacob**, *Über stereoisomere Butantetracarbonsäuren.* Läßt man Natriummalonsäureester in alkoholischer Lsg. auf Akonitsäureester einwirken u. verseift man das Kondensationsprodukt durch sd. HCl, so entsteht ein Gemisch von drei Säuren: als Hauptprodukt Ketopentamethylendicarbonsäure, $(COOH.CH.CH_2)_2CO$, F. 189°, ferner normale Butantetracarbonsäure, $\begin{matrix}CH_2-CH-CO-CH_2\\ CO_2H\ CO_2H\ CO_2H\ COOH\end{matrix}$, und eine dritte Säure vom F. 185° (unter Gasentwicklung), die sich nunmehr auch als eine *normale Butantetracarbonsäure*, als das Stereoisomere der hochschm. ergab. Läßt man Natriummalonsäureester auf Akonitsäureester statt in alkoh. Lsg. in benzolischer Lsg. einwirken, so erhält man nach der Verseifung nur die Säuren vom F. 244° und 185°, dagegen keine Spur der Ketonsäure, wenn nur 1 Atom Na auf 1 Mol. Malonsäureester verwendet wird. Bei Ggw. von $1^1/_2$—2 Atomen Na tritt die Ketonsäure wieder auf. — Die Säure vom F. 185° liefert bei Behandlung mit Acetylchlorid und Acetanhydrid ein zweifaches Anhydrid, $C_6H_4\left(\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O\right)_2$, das isomer mit demjenigen aus der Säure vom F. 244° ist.

Die Butantetracarbonsäure, die als symmetrische disubstituierte Bernsteinsäure aufgefaßt werden kann, enthält zwei asymmetrische C-Atome: $\begin{matrix}CO_2H.CH_2.C^*H.CO_2H\\ CO_2H.CH_2.C^*H.CO_2H\end{matrix}$. Die ganz reine h-Säure schmilzt übrigens nicht bei 244°, sondern bei 236°, und die stereoisomere n-Säure nicht bei 185°, sondern bei 189° (wie die Ketosäure), und die Säure, die beim Erhitzen unter Wasserabspaltung aus ihr entsteht, bei 232°. *n-Butantetracarbonsäure* verliert beim Schm. 1 Mol. W. Das Monoanhydrid ist eine Anhydrodicarbonsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O$, der h-Butantetracarbonsäure, da bei der W.-Abspaltung eine Umlagerung erfolgt. Auch die h-Säure läßt sich in die n-Säure umwandeln. Die gegenseitigen Beziehungen der Verbb. lehrt folgende Tabelle:



Bei Verarbeitung des Reaktionsproduktes wird das Gemisch durch längeres mit Acetanhydrid in das einheitliche Anhydrid vom F. 248° verwandelt u. von diesem aus alle übrigen Verbb. dargestellt.

1. *n-Butantetracarbonsäure*, F. 189°. Seideglänzende Nadeln oder Rosetten spitzen Prismen, ll. in h. A., l. in Aceton, swl. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. etc. Schm. bei 189° unter stürmischer Gasentwicklung und erstarrt zu einer strahlig kryst. F. 232°. *Ag-Salz*, amorpher, weißer Nd. Neutraler Tetramethylester, F. 75—76° glänzende Prismen. — Saurer Diäthylester, derbe Nadeln, F. 168°. — Neutraler Tetraäthylester, Öl, K. >300°. — Saurer Dipropylester, mikroskop. Prismen, F. 159°. Dianhydrid der n-Butantetracarbonsäure, F. 248° (unter Gasentwicklung), dicke glänzende Oktaeder, swl. in fast allen Solvenzien. Verwandelt sich an der feuchten Luft in n-Säure.

2. *h-Butantetracarbonsäure*, F. 236°. 100 Teile W. l. bei 19° 11,77 Teile; viel schwerer l., als die n-Säure. — Neutraler Tetramethylester, kleine, derbe Prismen, F. 63—64°. — Monoanhydrid der h-Butantetracarbonsäure, perlmuttergläuzende Blättchen, F. 232°. — Dianhydrid der h-Butantetracarbonsäure, glänzende, farblose Nadeln, F. 168° (langsam erhitzt). Umlagerung des Dianhydrids, F. 168°. Obwohl nachdem man das Dianhydrid durch zweitägiges Erhitzen mit Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Acetanhydrid dargestellt hat, zeigt es gewisse Verschiedenheiten namentlich im Verhalten zu Soda und beim Erhitzen. Das mit Acetanhydrid dargestellte Präparat erstarrt nach dem Schm. bei 168°, um bei 230—240° wieder zu schm., während das andere über 168° flüssig bleibt. Wahrscheinlich enthält das erste geringe Mengen des isomeren Anhydrids beigemengt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1114—32. 7/5. [9/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Heffelmann

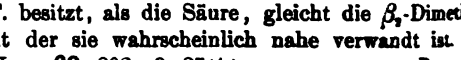
W. Goodwin und **W. H. Perkin jun.**, *β_2-Dimethylglutarsäure*, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$. Durch Kochen von *$\alpha$-Bromvaleriansäuremethyläther*, $CH_3.CH_2.CH.CHBr.CO_2CH_3$, mit alkoh. Kalilauge wird leicht *Dimethylacrylsäure*, $CH_3.C(CH_3):CH.CO_2H$, erhalten; dieselbe krystallisiert aus PAe. in farblosen, bei 69° schm. Nadeln und wird durch Bromdampf vollständig in *$\alpha\,\beta$-Dibromvaleriansäure*, $CH_3.CH_2.CBr.CHBr.CO_2H$, F. 108—110° umgewandelt. Der *Äthyläther der Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2.C:CH.CO_2C_2H_5$, F. 155°, wird bei Digestion mit Natriummalonsäureäther in alkoh. Lsg. in den *Äthyläther der Dimethylpropantricarbonsäure* verwandelt:

$$C_2H_5CO_2.CH:C(CH_3)_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = CO_2C_2H_5.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$$

Dieser Äther siedet ohne Zers. unter 60 mm Druck bei 203° und giebt bei der Verseifung die entsprechende *Dimethylpropantricarbonsäure*, welche aus W. in farblosen, bei 175° schm. Prismen krystallisiert. Bei 200° wird diese Säure leicht unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von *β_2-Dimethylglutarsäure* zersetzt:

$$CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$$

Diese Säure krystallisiert aus W. in Säulen von F. 100° und giebt bei Digestion mit Essigsäureanhydrid das bei 124° schm. Anhydrid $CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO$. Daß



daß das Anhydrid höheren F. besitzt, als die Säure, gleicht die β_2-Dimethylglutarsäure der Camphersäure, mit der sie wahrscheinlich nahe verwandt ist. (Journ. Chem. Soc. [15/3.*]; Chem. News **69**. 202—3. 27/4.) Bodländer

Rudolf Franz, *Über die Umwandlung der Citrakonsäure in Mesakonsäure*. In Anschluß an Skraup's Studien über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure, welche ihn zu der Ansicht führten, daß für die Bildung stereochemischer

Isomerien die WISLICENUS'sche Erklärung in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Fällen auszuschliefsen sei, dafs man vielmehr bei verschiedenen Rkk. genötigt sei, eine katalytische Wirkung nebenher verlaufender Prozesse anzunehmen, wird die homologe Citrakonsäure und die Bedingungen ihrer Umwandlung in Mesakonsäure näher untersucht. Die Vorversuche betreffen die quantitative Trennung der Citrakon-, Itakon- und Mesakonsäure von einander. Dabei ergab sich, dafs die Destillation mit Wasserdampf kein geeignetes Trennungsmittel ist, da die Citrakonsäure zwar viel leichter flüchtig ist, als die beiden anderen Säuren, aber nicht vollständig übergetrieben werden kann. Dagegen bietet die grofse Verschiedenheit im Verhalten der wss. Lsgg. der Mesakonsäure und der Citrakonsäure zu Ä., welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren fast nur die erstere löst, sowie das Verhalten einer gesättigten wss. Lsg. von Mesakonsäure, welche die beiden anderen Säuren löst, geeignete Mittel zur Trennung. Allerdings sind scharfe Bestimmungen der häufig sehr geringen Mengen Mesakonsäure, welche sich durch Einw. verschiedener Reagenzien auf Citrakonsäure bildeten, auf diese Weise nicht möglich.

Beim Erhitzen einer wss. Citrakonsäurelösung im geschlossenen Rohr auf 120—150° erfolgt partielle Umwandlung in Itakonsäure, bei 180—200° hingegen entsteht Mesakonsäure. Die Einw. von Schwefelwasserstoff auf das Cu-Salz der Citrakonsäure lieferte gegen 8% der angewandten Substanz an Mesakonsäure, reine Citrakonsäurelsg. dagegen wurde unter vollständig gleichen Bedingungen durch Schwefelwasserstoff nicht umgewandelt. Ähnlich wie das Cu-Salz verhält sich auch das Pb-Salz. Das citrakonsaure Kupfer bildet ein feines blaues Krystallmehl, $C_5H_4(COO)_2Cu + H_2O$; itakons. Kupfer krystallisiert je nach den Konzentrationsverhältnissen der Lsg. mit 2 oder mit 3 Molekülen Krystallwasser; mesakonsaures Kupfer ist ein in h. W. fast unlöslicher Krystallsand. Die Löslichkeit der drei Salze in W. korrespondiert mit der der drei freien Säuren. Da Ähnliches auch von der Maleïnsäure und Fumarsäure, bezw. deren Cu-Salzen gilt, scheint die leichtere Löslichkeit des Cu-Salzes für die maleïnoide Form charakteristisch zu sein. Schweflige Säure ist ohne Einw. auf eine wss. Lsg. von Citrakonsäure, bei gleichzeitiger Anwendung von Schwefelwasserstoff u. schwefliger Säure, dagegen war eine geringe Menge in Mesakonsäure umgewandelt. Von den Halogenwasserstoffen, deren umlagernder Einfluſs auf Citrakonsäure schon längere Zeit bekannt ist, wirkte HJ am stärksten umlagernd, dann HCl und schliefslich HBr. H_2SO_4 ist fast ohne Einw. Gröfsere Konzentrationen, sowie gröfsere Mengen begünstigen die Umwandlung. Am meisten hängt jedoch die Quantität der gebildeten Mesakonsäure von der Dauer der Erhitzung (100° im geschlossenen Rohr) ab.

Man darf aus diesen Unterss. schliefsen, dafs für die Umwandlung der Citrakon- in Mesakonsäure dieselben Faktoren mafsgebend sind, wie bei jener der Maleïn- in Fumarsäure, nur ist die Leichtigkeit und der Grad der Umwandlung bei den homologen Säuren weit geringer. (Monatshefte f. Chemie 1894. 209—27. März. [8/3.*] Graz. Chem. Inst. d. k. k. Univ.) MEYER.

P. Fortner und **Zd. H. Skraup**, *Über propionylierte Schleimsäureester.* Früher wurde mitgeteilt, dafs Schleimsäurediäthylester, mit Acetylchlorid behandelt, je nach Umständen zwei verschiedene Verbb. liefert, welche als isomere *Tetracetylschleimsäurediäthylester* angesprochen wurden. Wie sich bei erneuter Unters. der beiden Prodd. herausgestellt hat, ist die als β-Ester beschriebene Verb. kein Tetracetat, sondern der *Triacetylester* des *Schleimsäuremonoäthylesterlaktons*, $(CO_2.C_2H_5)(CHO.C_2H_3O)_3.CHCO_2$. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Einw. von Propionylchlorid auf den Schleimsäureester. Während bei gewöhnlichem Drucke als Hauptprodukt der *Tetrapropionylester* entsteht, bildet sich beim Erhitzen unter Druck der niedriger schm. u. leichter lösliche *Tripropionylester* des *Schleimsäuremonoäthylesterlaktons*. Ersterer, $(COOC_2H_5)_2.(CHO.C_3H_5O)_4$, bei 118—120° schm., ist ll. in Ä., Bz., Aceton, Eg., wl. in k., zl. in

h. A. und liefert, mit Alkalien verseift, ebenso wie die entsprechende Acetylverb. nur kleine Mengen Schleimsäure; der Laktonester, $(COO.C_2H_5)(CHO.C_2H_5O)_3CHO$, F. 59°, wurde durch Erhitzen der Komponenten im zugeschmolzenen Rohr auf 1[illegible] dargestellt. In allen Fällen wurde die Äthoxylbestimmung nach ZEISEL vorgenommen, sowie die Verseifung quantitativ durchgeführt. Wie aus früheren Beobachtungen hervorgeht, wird die Laktonbildung nicht durch das Säurechlorid selbst, sondern nur durch die bei der Rk. frei werdende Salzsäure bewirkt. (Monatshefte f. Chemie 1[illegible] 200—8. März. [8/3.*] Graz. Chem. Inst. der k. k. Univ.) MEYER.

Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Ein natürliches ungesättigtes Keton.* Das indische Grasöl oder *Lemonöl* (Andropogon citratus) enthält nach DODGE einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. Zur Darstellung dieses Aldehyds destillierten die Vff. das Lemonöl unter 12 mm Druck und erhielten dabei eine Fraktion zwischen 65—72°, eine zweite zwischen 110—115° und endlich eine dritte braun und klebrig, die nicht weiter untersucht wurde. Die Fraktion zwischen 110—115° enthielt den Aldehyd. Die niedrig siedende Fraktion ging bei gewöhnlichem Drucke zwischen 170—175° über. Im Handel glaubt man, daſs sie aus einem Terpen bestände, denn manche Handelshäuser verkaufen das Grasöl terpenfrei. Gewöhnlich aber enthält diese Fraktion sowohl ein Terpen, als ein nichtgesättigtes Keton, das sich leicht mit Disulfit verbindet. Nur in einzelnen Fällen tritt entweder das Terpen oder das Keton allein zurück. Vff. trennten das Keton mittels Disulfit, es besitzt einen durchdringenden, angenehmen Geruch und sd. bei 169—170°. Seine Formel ist $C_9H_{14}O$. Mit Na-Hypobromit und Jodkalium behandelt erhält man in der Kälte daraus Jodoform, und diese Thatsache zusammen mit der Disulfitverb. spricht für die Existenz der Gruppe $-CO.CH_3$.

Bei der Oxydation mit Chromat und Schwefelsäure erhält man nur Aceton, CO_2, Essigsäure und Ameisensäure, und nach diesen Thatsachen kann man dem fraglichen Keton nur die Formel $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ geben, wonach es Methyl-2-hepten-2-on-6 ist. Dieses Methylheptenon ist weder mit dem von WALLACH, noch mit dem von TIEMANN und SEMMLER beschriebenen Methylheptenon identisch. Das Methylheptenon der Vff. bildet ein flüssiges Oxim, das unter 10 mm bei 111° sd. Dasselbe verbindet sich energisch mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivat, das ebenfalls flüssig ist und bei 10 mm bei 125° unter Zers. sd.

Das Terpen, welches das Keton im Grasöl begleitet, sd. bei 175° und hat α_D = —5° 48′, es fixiert 4 At. Brom. Es ist kein Limonen. Die Abwesenheit dieses Terpens in manchen Proben des Grasöls und seine Menge in anderen Proben veranlaſst die Vff. zu der Annahme, daſs das Terpen überhaupt nur durch eine Verfälschung in das Grasöl gelangt. (C. r. **118**. 983—86. [30/4.].) SACHSE.

R. Nasini und **G. Carrara**, *Brechungsvermögen des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs in heterocyklischen Kernen.* Vff. haben das Brechungsvermögen der *Furan-*, *Thiophen-* u. *Pyrrolverbb.* untersucht u. diskutieren auf Grund ihrer Befunde die Formeln dieser Verbb. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 256—90. 15/4. Padua.) SACHSE.

C. F. Cross, **E. J. Bevan** und **C. Beadle**, *Die natürlichen Oxycellulosen.* In ihren Unterss. über die Konstitution der Lignocellulosen zeigten Vff. jüngst (SS. II. 31), daſs in der Jutefaser die charakteristischen Keto-R-hexengruppen mit einem Komplex verbunden sind, der Pentosegruppen in geringem Verhältnis enthält, zumeist aber aus Oxycellulosen und kondensierten Derivaten derselben besteht. In letzteren sind hauptsächlich die Furfurol liefernden Gruppen lokalisiert. Man kann sie in ihrer faserigen Gestalt erhalten, wenn man zur Elimination der R-Hexengruppen Oxydation mit H_2CrO_4 anwendet. Es entsteht ein Gemisch von Oxycellulosen, das auch Pentosane enthält und bei der Destillation mit HCl 8—9% Furfurol liefert. Die „Cellulosen“ von der empirischen Zus. der Oxycellulosen enthalten mehr O und

ger C, als normale Baumwollcellulose ($nC_6H_{10}O_5$). Sie liefern beim Sd. mit HCl rol, geben jedoch keine von den Rkk. der Pentosen und Pentosane und unter- den sich von diesen durch ihre relative Beständigkeit bei der alkal. Hydrolyse. e Cellulosen der Gräser sind wohlcharakterisierte Oxycellulosen. Stroh- lose: 42,4 C; 5,8 H; Spartgrascellulose: 41,0—41,8 C und 5,4—5,8 H. Beide 12,5% Furfurol. Mit Phenylhydrazinlsgg. liefern sie Gelbfärbung, werden von in-SO_2 magentarot gefärbt, sie reduzieren FEHLING'sche Lsg. und geben rosen- Färbungen mit Anilinsalzen. Die Strohcellulose reduziert FEHLING'sche Lsg. , die Spartgras-(α)-cellulose dagegen nur sehr schwach. Die typischen Carbonyl- pen sind mithin in beiden Verbindungen in sehr verschiedenen Stellungen. Die llulose ist resistenter gegen Alkalien als die Strohcellulose. Während man bei Analyse des Strohes nach dem Weender-Verf. 48—55% Cellulose findet, ergiebt praktische Ausbeute an Ganzzeug in der Papierfabrikation nur 34—42%. — Vff. n Verss. in Angriff genommen über die Physiologie des Aufbaues dieser Oxy- losen in der Pflanze. Beim Keimungsprozefs und Wachstum bei Abschlufs des tes, solange, bis die Reservestoffe erschöpft sind, wird die Ausbeute an Furfurol 50—60% erhöht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1061—65. 7/5. [19/4.].) HEFELM.

A. Peratoner u. **F. Finocchiaro**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole.* dem Phenol, Resorcin und Phloroglucin werden durch Sulfurylchlorid so viele me Cl substituiert, als Hydroxyle vorhanden sind. Die Rk. erfolgt nach dem ema:

$$C_6H_{6-n}(OH)_n + nSO_2Cl_2 = C_6H_{6-2n}Cl_n(OH)_n + nSO_2 + nHCl.$$

Energie der Rk. wächst mit der Anzahl der Hydroxyle im Mol., so dafs bei dem oroglucin sich weder ein Mono-, noch Dichlorderivat erhalten liefs, sondern immer Trichlorophloroglucin. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 236—46. 15/4. Catania.) SACHSSE.

S. C. Hooker und **J. C. Walsh jun.**, *Umwandlung von o- in p- und von p- in binonderivate.* II. *Dinaphtylchinon.* (London Chem. Soc. [15/3.]; Chem. News **69**. . 27/4. — C. **94**. I. 956.) BODLÄNDER.

Giraud, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle.* Bei der Darstellung von wefliger Säure aus Schwefelsäure u. Kohle hat Vf. das Auftreten eines Sublimats Halse des Kolbens beobachtet, das aus *Pyromellithsäureanhydrid* bestand. Nach Veröffentlichung von VERNEUIL über denselben Gegenstand (S. 467) teilt Vf. e Beobachtung einfach mit, ohne sie weiter verfolgen zu wollen. (Bull. Soc. m. Paris [3.] **11**. 389—91. 5/5.) SACHSSE.

S. Gabriel und **Th. Posner**, *Reduktion des Isonitrosoessigesters.* Bei Reduktion fetten α-Isonitrosoketone entstehen nach GABRIEL und PINCUS (**93**. II. 798) die sprechenden Amidoketone. Vff. suchten aus Isonitrosoacetessigester den Amido- tessigester herzustellen, was auch durch Reduktion des Nitrosoesters mittels $SnCl_2$, HCl gelang. *α-Amidoacetessigester*, $CH_3CO.CH(NH_2)CO_2C_2H_5.HCl$, weifse Nadeln, 95° (unter Zers.). Reduziert $AuCl_3$, $CuCl_2$, FEHLING'sche Lsg., Lackmusfarbstoff. Doppelsalz nicht rein erhältlich. *Pikrat*, feine Nadeln, F. 129°. Wird leicht oxydiert, ständig, wenn das Amidacetessigesterchlorhydrat mit starker KOH-Lsg. übersättigt. an mit $CuSO_4$ versetzt und mit Dampf abgeblasen wird:

$$2\,\overset{CO.CH_3}{\underset{CH(NH_2)CO_2C_2H_5}{|}} + O = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2O + (CH_3)_2C_4H_2N_2.$$

Durch Umsetzung mit Phenylhydrazin entsteht KNORR's *Phenylmethylpyrazolon- benzol.* Intermediär bildet sich der Carbonsäureester, $CH_3.C(:N_2HC_6H_5)C(:N_2HC_6H_5)$. $_4C_6H_5$, der unter Austritt von C_2H_6O das Pyrazolonderivat liefert. Rhodankalium kt ein unter Bildung von *Merkaptomethylimidazolcarbonsäureester* (I., II.):

I. $\begin{matrix} CH_3.C.N \\ C_2H_5.CO_2.C.NH \end{matrix}\!\!>\!CSH$ oder II. $\begin{matrix} CH_3.C.NH \\ C_2H_5.CO_2.\ddot{C}.N \end{matrix}\!\!=\!CSH$ III. $\begin{matrix} CH_3.C.NH \\ C_2H_5.CO_2.C.NH \end{matrix}\!\!>\!CO.$

Kaliumcyanat bildet (III.) *Methylimidazoloncarbonsäureester.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1141—44. 7/5. Berlin. I. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

K. Auwers und **A. Clos**, *Über die Carbonsäuren der Benzilhydrazone.* Vff. suchten stereoisomere Benzilhydrazonderivate darzustellen, was aber nicht gelang. Genauer wurden die Verbb. der p-Reihe untersucht. — 1. *Benzilmonohydrazon-p-carbonsäure*, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.C_6H_5 \\ \ddot{N}.NHC_6H_4CO_2H \end{matrix}$, erhalten durch Einw. von Benzil und p-Hydrazinbenzoësäure. Hellgelbe, mkr. Prismen, F. 212° (unter Zers.). — 2. *Benzilhydrazon-p-dicarbonsäure*, $\begin{matrix} C_6H_5.C.C.C_6H_5 \\ CO_2H.C_6H_4NH.\ddot{N}\ddot{N}.NH.C_6H_4CO_2H \end{matrix}$, durch Einw. von 1 Mol. Benzil auf 2 Mol. p-Hydrazinbenzoësäure; mkr. Prismen, F. > 320°. — 3. *Benziloximhydrazon-p-carbonsäure*, derbe Prismen, F. 249—250°, $\begin{matrix} C_6H_5.C.C.C_6H_5 \\ HO.\ddot{N}\ddot{N}.NH.C_6H_4CO_2H \end{matrix}$. *Acetylderivat*, Blättchen, F. 176°. — 4. *Triphenylosotriazon-p-carbonsäureäthylester.*

$$C_6H_5.C{-}C.C_6H_5$$
$$\ddot{N}\quad\ddot{N}$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$N.C_6H_4.CO_2C_2H_5$$

Aus 3 entsteht durch Erhitzen in alkoh. Lsg. mit wenig konz. HCl *Benziloximhydrazon-p-carbonsäureäthylester*, Prismen, F. 226°; swl. in A., unl. in Bzl. Bei längerer Einw. von HCl tritt zunächst eine Veresterung der Oximhydrazoncarbonsäure auf, und der Ester spaltet allmählich 1 Mol. W. ab unter partieller Umwandlung in den *Diäthylester der Benzildihydrazon-p-dicarbonsäure*, F. 229°. Daneben entsteht: *Triphenylosotriazoncarbonsäureäthylester*, F. 99°, weifse Nadeln. — 5. *Triphenylosotriazon-p-carbonsäure.* Aus dem Ester erhalten. Kleine Nadeln, F. 258°. — 6. *Diäthylester der Benzildihydrazon-p-dicarbonsäure.* Entsteht aus Benziloximhydrazoncarbonsäure beim Erhitzen mit A. und HCl, sowie aus Benzilmonohydrazoncarbonsäure, salzsaurem Hydroxylamin und A. bei 100° Im ersten Falle erfolgt zunächst eine Veresterung der Säure, darauf wird ein Teil des entstandenen Esters in Benzilmonoxim und p-Hydrazinbenzoësäureester gespalten, und endlich verwandelt der letztere Ester noch unzers. Benziloximhydrazoncarbonsäureester in den Ester der Dihydrazondicarbonsäure. Ähnlich verläuft der Reaktionsprozefs im zweiten Falle. — 7. *Benzilmonohydrazon-o-carbonsäure*, F. 212°. — 8. *Benzildihydrazon-o-dicarbonsäure*, F. > 320°. — 9. *Benziloximhydrazon-o-carbonsäure*, farblose Blättchen, F. 226°. — 10. *Körper* $C_9H_6N_2O_2$. Durch Behandeln von 9. mit Acetanhydrid. Ist kein Triazonkörper, auch keine Acetylverb. der angewandten Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1133—40. 7/5. [9/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

A. W. Crossley und **W. H. Perkin jun.**, *Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Camphersäure.* HLASIWETZ und GRABOWSKY geben an, dafs beim Schmelzen von Camphersäure mit Kalilauge Buttersäure, Pimelinsäure und eine Hydroxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, entstehen. Da die Bildung von Buttersäure schwer zu deuten ist, wiederholten die Vff. die Versuche und fanden, dafs die entstandenen Fettsäuren aus grofsen Mengen *Propionsäure* und kleineren Mengen von mindestens vier anderen Fettsäuren bestehen, unter welchen *Isobuttersäure*, *Isovaleriansäure* (?) und eine Säure der Formel $C_6H_{12}O_2$, K. 200°, welche wahrscheinlich *Isobutylessigsäure* ist, isoliert wurden, aber keine Spur von Buttersäure. Es wurde auch keine Hydroxycamphersäure nachgewiesen; vielmehr bestehen die hochsiedenden, nach der Kalischmelze gefundenen Säuren aus grofsen Mengen von Pimelinsäure und kleinen wechselnden Mengen unveränderter Camphersäure. Die Unter-

suchung wird fortgeführt, da aus derselben sich Resultate für die Konstitutionsbestimmung der Camphersäure erhoffen lassen. (London Chem. Soc. [15/3.]; Chem. News **69**. 203. 27/4.) BODLÄNDER.

J. Schorm, *Zur Kenntnis des Coniins und seiner Verbindungen.* Destilliert man Schierlingssamen nach Behandeln mit W. und Na_2CO_3 mit gespannten Dämpfen, so erhält man ein Destillat, das Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1765) als die wss. Lsg. der freien Base ansprach. Thatsächlich enthält aber das Destillat auch kohlensaures Coniin. Konzentriert man dasselbe durch Cohobieren, so verliert das Carbonat CO_2, und die freie Base erscheint in öliger Form. Behufs Reinigung der Rohbase wird diese mit HCl neutralisiert, die wss. salzsaure Lsg. eingedampft und das salzsaure Salz zur Zers. der harzigen und öligen Verunreinigungen bis zum Verschwinden jeden Geruchs auf dem Sandbade erhitzt. Erhält man beim Auflösen und nachfolgenden Filtrieren eine braungefärbte Lsg., so behandelt man die neutrale Lsg. mit 3%ig. H_2O_2-Lsg., welche vollständig entfärbt, ohne das Alkaloid zu zers. (H_2O_2-Lsg. soll auch für andere Alkaloide, z. B. Nikotin, ein vorzügliches Entfärbungsmittel sein). Die klare salzsaure Lsg. enthält die Hydrochloride von Coniin, Conhydrin u. einer neuen Base; sie wird zur Krystallisation eingedampft, worauf sich das salzsaure Coniin abscheidet, während in der sirupösen Mutterlauge die Hydrochloride der beiden anderen Basen verbleiben. Man verd. die Mutterlauge mit W., macht mit verd. NaOH-Lsg. alkal. und schüttelt mit Ä. das Conhydrin aus. Die neue Base bleibt, mit wenig Coniin vermischt, als öliger Rückstand ungel. in Ä. — Aus dem reinen salzsauren Coniin erhält man durch Fällen mit K_2CO_3 die Base in öliger Form als Carbonat. Nach kurzem Stehenlassen wird die Base samt Lauge vom kryst. KCl abgegossen und aus einem Kolben destilliert. Die reine Base schwimmt dann als CO_2-freies Hydrat auf dem Destillat, das ca. 10% Coniin enthält. Das reine Coniin zeigt D^{12}. 0,900. Beim Erwärmen über 100° geht es unter Abgabe von 20% W. in wasserfreies Coniin von D. 0,870 und K. 168° über. Eine Reihe von Coniinsalzen will Vf. später beschreiben. — Beim Arbeiten mit den ll. Coniinsalzen schützt man die Finger am besten durch Einreiben mit Vaselinöl. (Z. angew. Chem. 1894. 266—67.) HEFELMANN.

A. Reychler, *Ylang-Ylangöl.* Das Öl steht im Preiskurant von SCHIMMEL & Co. in Leipzig unter der Bezeichnung Oleum Anonae odoratissimae und stammt von einem strauchartigen Gewächse, das auf den Philippinen kultiviert wird. Das von FLÜCKIGER (**81**. 249) untersuchte Oleum Canangae (SCHIMMEL & Co.) ist ein weniger feines und weniger kostbares Öl, das aus Java, Indien und von Réunion stammt. Vf. hat das Oleum Anonae odoratissimae untersucht und darin neben Benzoësäure einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ gefunden, den er *Ylangol* nennt. Derselbe sd. unter 28 mm Druck bei 103—107°, D_{15}. 0,886, Brechungsindex bei 15,5° und für Natriumlicht 1,471 65. Das molekulare Brechungsvermögen ist demnach nach der Formel n_g 48,64, $[\alpha]_D = -20{,}7°$, wobei eine 10%ige Lsg. des Ylangols in A. benutzt wurde. Der Ylangol fixiert Jod. Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Dichromat erhält man eine Substanz mit allen Eigenschaften des Citrals. Andere Fraktionen des Ylang-Ylangöls wurden noch nicht genauer untersucht, scheinen aber ebenfalls bestimmte Verbb. zu enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 407—12. 5/5.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. van Laer, *Die Beziehungen des Sauerstoffs zur Hefe. Eine kritische Übersicht der seither erschienenen Arbeiten.* An der Hand aller bisher über dieses Thema angestellten wichtigeren Unterss. resumiert Vf. folgendermafsen: 1. Es giebt eine alkoh. Gärung

mit u. ohne Hefeneubildung: A. Alkoh. Gärung mit Hefeneubildung, 1. wenn eine Hefe in einer geeigneten zuckerhaltigen Fl. wächst, so ist ihre Gärkraft (d. h. das Verhältnis des zers. Zuckers zu gebildeter Hefe Z/H) um so höher, unter je vollkommeneren Lüftungsbedingungen die Hefe wächst. — 2. Die Intensität der Zuckerzers. innerhalb einer bestimmten Zeit (Gärthätigkeit oder Gärungsenergie) ist gröfser, wenn die Hefe mit reichlicher Luft in Berührung ist, als wenn sie unter Ausschluſs der Luft lebt. — 3. Unter sonst gleichen Bedingungen besitzt die bei Ggw. von Luft gewachsene Hefe eine höhere Gärkraft, als die unter Ausschluſs des Luftsauerstoffes gebildete. Wenn also eine zuckerhaltige Fl. während der Gärung gelüftet wird, so verläuft diese rascher und vollkommener, und es bildet sich im allgemeinen eine gröfsere Hefenmenge. — 4. Die Hefenmenge, die sich in einer geeigneten Gärfl. bilden kann, kann auch unter den günstigsten Lüftungs-, Temperatur-, Aussaat- und Gärdauerverhältnissen ein bestimmtes Maximum nicht überschreiten. — B. Alkohol. Gärung ohne Hefeneubildung. Wenn eine Hefe, die sich nicht vermehren kann, sich in einer geeigneten Nährflüssigkeit befindet, so wächst sowohl das Gärungsvermögen, als auch die Gärthätigkeit der Zellen, wenn die Flüssigkeit während der Gärung gelüftet wird.

Als noch nicht entschieden müssen die Fragen angesehen werden, ob bei der alkoh. Gärung mit Hefeneubildung die Bildung des A. mit der Zellneubildung zusammenhängt, ob ferner mit oder ohne Neubildung der Hefe A. entstehen würde, wenn alle Hefenzellen während der Zuckerzers. dem Einfluſs der Luft ausgesetzt sind. Wie verhalten sich aufserdem bei Ggw. von Luft die Hefen, die unter normalen Existenzbedingungen die gröfste Zellvermehrung aufweisen, welches sind die Ursachen, welche die Neubildung in zuckerhaltigen Fll. u. besonders in Bierwürzen innerhalb gewisser Grenzen halten, und schliefslich können gewisse Hefenrassen in Bierwürze bei Ggw. von Luft gleichzeitig mehr A. in Hefe produzieren, als unter gewöhnlichen Bedingungen? Ein Verzeichnis der einschlägigen Litteratur beschliefst die kritische Studie. (Wchschr. Brauerei **11**. 353—59.) PROSKAUER.

Otto Helm, *Über die chemischen Bestandteile der Auswitterungen von Ziegelsteinmauern (Mauerfraſs) und die damit verbundene Salpeterbildung.* Die vom Vf. untersuchten Ausblühungen enthielten $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl, KNO_3, KCl, Fe_2O_3 und kleine Mengen organischer Substanzen. Das Natriumsulfat stammt aus dem Thon, welcher gewöhnlich kleine Mengen von Alkalien und von Kalksulfat enthält, ferner aus dem Mörtel, namentlich aus Cement, und endlich aus der beim Brennen der Ziegelsteine und des Kalkes aus den Verbrennungsgasen in die Baumaterialien gelangenden Schwefelsäure. Die Salpetersäure hat wahrscheinlich ihre Hauptquelle in dem in der Luft enthaltenen Ammoniak und zum Teil in den aus dem Boden aufsteigenden, mit verwesender organischer Substanz infizierten W. Der Vf. konnte aus den Auswitterungen von Ziegelsteinmauern einen Spaltpilz isolieren, der wahrscheinlich mit der von WINOGRADSKY als Ursache der Salpeterbildung erkannten Nitromonas identisch ist. (Schriften d. naturf. Ges. z. Danzig, [2.] **8**. 3. Heft; Naturw. Wchschr. **9**. 211—13.) BODL.

R. Pfeiffer und **Issaeff**, *Über die Spezifizität der Choleraimmunisierung.* Während von anderer Seite (**93**. I. 946; II. 765; **94**. I. 331) behauptet wurde, dafs man mit einer grofsen Zahl von Bakterienarten gegen die intraperitoneale Cholerainfektion der Meerschweinchen Immunität hervorzurufen im stande ist, zeigen Vff., dafs diese Art der Immunität gegen Cholera nur eine kurz andauernde ist. Meerschweinchen sind noch 3 Monate nach Vorbehandlung mit echten Cholerakulturen gegen die intraperitoneale Einverleibung der KOCH'schen Bacillen geschützt; dagegen erliegen die Tiere den letzteren schon 10—15 Tage nach der Vorbehandlung mit Typhus, Proteus, Bacterium coli, Pyocyaneus. Umgekehrt zeigen mit Cholera immu-

nisierte Meerschweinchen keine Immunität gegen irgend eine der oben genannten Bakterienarten, wenn die Infektion 10—15 Tage nach der letzten Vorbehandlung mit Cholerabakterien ausgeführt wird. Das Serum von Meerschweinchen, welche mit Cholerakulturen vorbehandelt sind, schützt, wenn es in kleinen Dosen (0,1 ccm) vorher subkutan injiziert wird, gegen die intraperitoneale Einspritzung einer für Kontrolltiere absolut tödlichen Dosis von Cholerabakterien; dagegen hat das Serum von Tieren, welche gegen andere Bakterienarten immunisiert sind, nicht dieselbe schützende Kraft gegenüber der Cholerainfektion.

In neuerer Zeit sind durch das Peptonverfahren (Koch, **93.** II. 88) aus dem W., sowie aus menschlichen Dejektionen vielfach Vibrionen gezüchtet worden, welche mit den Cholerabakterien die Cholerarotrk. und die Tierpathogenität gemeinsam haben. Durch ihr biologisches Verhalten bei der Immunisierung läfst sich eine ganze Reihe dieser Vibrionen von den echten Choleraerregern sicher unterscheiden. So sind z. B. Meerschweinchen, die gegen Cholera immunisiert sind, nicht geschützt gegen die krankmachende Wirkung des Vibrio Metschnikovi und verwandter Arten; nicht als Cholera erwiesen sich ferner die von Dunbar aus Elbwasser gezüchteten leuchtenden Kommabacillen (vgl. Kutscher, S. 330). Dagegen verhielten sich nach jeder Richtung wie echte Cholerabakterien beispielsweise die in Nietleben aus der Wasserleitung während der bekannten Choleraepidemie gewonnenen Vibrionenarten, ferner Kulturen, die aus am 15. Okt. 1893 entnommenen Proben des Rohwassers auf Filtern in Stettin gezüchtet sind. (Dtsch. med. Wchschr. 1894. Nr. 13. Sep.-Abdr. von Vff. Berlin. Inst. für Infektionskr.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Victor Vedrödi, *Beitrag zur Beurteilung unserer Trinkwässer.* Die Bohrung von tiefen Brunnen mittels des „Spülsystems" kam in letzter Zeit im ungarischen Alföld oft vor, und infolge dessen hatte Vf. Gelegenheit, zahlreiche Trinkwässer zu untersuchen. Auffallend war es, dafs in all diesen Wässern viele organische Stoffe, ferner NH_3, HNO_3 und auch salpetrige S. vorkamen. Derartige W. werden vom Chemiker als gesundheitsschädlich betrachtet, da angenommen wird, dafs selbe vom Oberwasser, von Kloaken herrühren. Da neue Bohrungen bis über 200 m Tiefe kein besseres Resultat ergaben, so war Veranlassung vorhanden, die Sache näher zu untersuchen. Die Gelegenheit dazu bot ein artesischer Brunnen, den die Stadt Debreczin bis zu einer Tiefe von 840 m erfolglos bohren liefs. Vf. untersuchte die Erdarten, die zu Tage gefördert wurden, und zwar nahm er bis 120 m Tiefe jede 20 m, von da weiter jede 50 m Proben. Von je 50 g Erde und 100 ccm dest. W. wurden Auszüge bereitet, und im Filtrate das NH_3 mit Nessler'schem Reagens und mit Quecksilberchlorid, und die Salpeters. mit Brucinlsg. bestimmt. Zur Best. der org. Substanz wurden 10 g Erde mit 100 ccm dest. W. ausgekocht, der Rückstand mit 100 ccm W. ausgespült und das Filtrat mit Chamäleonlsg. titriert. Ein dritter Auszug diente zur Best. von Cl und salpetriger S.

Es ergab sich, dafs die selbst aus der gröfsten Tiefe von 832 m herauf beförderte Erde mit org. Substanzen, mit NH_3 u. HNO_3 versetzt war. Die Anwesenheit dieser Stoffe im W. rührt also nicht, wie sonst, von Kloaken her, sondern dieselben sind durch Auslaugung aus den Erdschichten in das W. gelangt. Es hat sich gezeigt, dafs bei den Brunnenbohrungen im Anfange ein sehr hartes, an fixen Bestandteilen, NH_3 und HNO_3, reiches W. erhalten, durch fleifsiges Pumpen jedoch ein normales W. erzielt wurde.

Es folgt hieraus, dafs man in den Trinkw. des Alföld die Anwesenheit von NH_3, von salpeters. und salpetrigs. Salzen nicht so strenge beurteilen darf, als es sonst

geschieht, da kleinere und gröfsere Spuren davon ebenso wie Chloride in allen diesen Trinkwässern vorkommen. (Chem.-Ztg. **18**. 585—86. 21/4.) MUHLERT.

J. Augustus Voelcker, *Analysen von Wässern aus Brunnen, die sich in der Nähe von Kirchhöfen befinden.* Die Wässer haben hohen Gehalt an Chlor, Nitraten und Phosphaten und enthalten nur wenig Ammoniak; es ergiebt sich die Notwendigkeit, auch bei minimalen NH_3-Gehalten auf Nitrate zu prüfen, ehe man ein W. für unbedenklich erklärt. (Analyst **19**. 107—9. Mai.) BODLÄNDER.

W. C. Young, *Die natürliche Verminderung der gelösten organischen Substanz im Flufswasser.* Flüsse, welche sehr stark durch Abwässer verunreinigt sind, haben eine durch Schwefeleisen bewirkte Farbe und entwickeln den Geruch des H_2S. Die schnelle Klärung des fliefsenden W. und die rasch erlangte Geruchlosigkeit rühren zweifellos von einer Oxydation des H_2S und des Schwefeleisens her. Dafs aber die organische Substanz nur sehr langsam der Oxydation unterliegt, ergab sich dem Vf. aus zahlreichen, an dem Flusse Lee angestellten Beobachtungen. Es hat z. B. die gelöste organische Substanz eines Flufswassers, welches 20 Tage lang dem freien Luftzutritt ausgesetzt war, nur von 0,385 auf 0,264 Grains in der Gallone, also um 31% abgenommen. Versuche mit stärker infiziertem W., die im Laboratorium angestellt wurden, ergaben in einem Fall, in welchem sich in dem W. bei freiem Luftzutritt eine grofse Menge von Algen entwickelt hatten, innerhalb 42 Tagen eine Abnahme der gelösten organischen Substanz von 4,9 Grains auf 1,7 Grains in der Gallone. In der gleichen Zeit erfuhr ein anderes W. mit 3,6 Grains organischer Substanz, in welchem sich keine Algen gebildet hatten, trotz freien Luftzutritt nur eine Abnahme auf 3,5 Grains; als sich dann eine Vegetation zu entwickeln begann, fiel die Menge der gelösten organischen Substanz innerhalb 30 Tagen von 3,5 auf 2,2 Grains. Es hat also die atmosphärische Oxydation gar keinen oder einen äufserst geringen Einfluís auf die Zerstörung der gelösten organischen Substanz, einen sehr grofsen Einfluís aber übt das Pflanzenwachstum. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 318—22. London Section 2/4.) BODLÄNDER.

W. Naylor, *Vergleich der Resultate einiger moderner Systeme der Abwässerbehandlung.* Die in Anwendung gekommenen Behandlungsweisen bezwecken entweder eine direkte Tötung der Mikroorganismen oder eine Zerstörung der denselben im Abwasser gebotenen Nährstoffe. Die Tötung der Mikroorganismen ohne Zerstörung der organischen Substanz ist wenig wertvoll, weil aus der Atmosphäre und durch Zuflüsse in das sterilisierte W. neue schädliche Keime gelangen, die in dem umgeänderten Nährboden üppig wachsen. Dies gilt für den *Aminesproze/s*, bei welchem durch die Einw. von Kalk auf Heringslake ein als *Aminol* bezeichnetes Gas entwickelt wird, welches desinfizierend wirkt. Dieser Prozefs verringert die gelöste org. Substanz nicht, ebensowenig wie der *Bacillitproze/s*, bei welchem die Abwässer mit den Dämpfen eines Gemisches von Carbolsäure, Kresylsäure und Harzöl behandelt werden. Durch den *Hermiteproze/s*, bei welchem das Abwasser mit elektrolysiertem Seewasser vermischt wird, ist gleichfalls die gelöste organische Substanz, die nach der Behandlung zurückbleibt, abnorm grofs. Vorteilhaft hat die Sterilisation des Abwassers durch elektrische Ströme von hoher Spannung, die in Salford erprobt wird, auch auf die Verminderung der gelösten organischen Substanz gewirkt. Dieses Verf. ist aber sehr teuer u. mufs infolge des immer gröfser werdenden Abstandes zwischen den Polen im Laufe der Zeit noch teurer werden.

Unter den Systemen, bei welchen die Oxydation der organischen Substanz vorgenommen wird, sind zu unter unterscheiden, die direkte Oxydation mittels Fällungsmitteln und durch Filter von der fermentativen Oxydation durch natürliche u. durch künstliche Medien. Oxydation mit Fällungsmitteln, namentlich mit Ferrisalzen ist nicht sehr wirkungsvoll, wie eine Reihe von Bestimmungen der gelösten organischen

Substanz in den so behandelten Abwässern ergiebt. Von den auf Filtration beruhenden Methoden konnte nur die *Polaritmethode* geprüft werden, und diese ergab gute Resultate, indem das Albuminoidammoniak in 100,000 Teilen von 0,54 auf 0,08 Teile nach der Filtration herabging. Die Ursache liegt in den äufserst feinen, Sauerstoff enthaltenden Poren, die energisch oxydierend wirken. Dies zeigt sich auch bei Filtration von Schwefelwasserstoffwasser durch Polarit, wobei viel Schwefelsäure gebildet wird. Bei der *Filtration durch natürliche Medien* kommt es sehr auf die Anlage der Berieselungsflächen an, und hier werden Beispiele von gut und von schlecht angelegten Rieselfeldern aufgeführt. Bei guter Anlage, wie z. B. in Wigan, geht das Albuminoidammoniak auf 0,10 in 100,000 Teilen zurück. Gänzlich wertlos ist die vielfach empfohlene Reinigung der Abwässer durch *Berieselung von Koks* oder den Rückständen der Müllverbrennung. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 340—45. Manchester Section 6/4.) BODLÄNDER.

Ed. Polenske, *Das Pökeln von Fleisch in Pökellaken.* Hauptzweck der Arbeit war, festzustellen, wie sich Fleisch bei langdauerndem Pökeln verhält. In der einen Versuchsreihe gelangte ein Lake von 14% NaCl, 1,68% Zucker und 0,202% KNO_3, bei einer zweiten noch 22,5% Kochsalz in fester Form zur Verwendung. Das Fleisch wurde nach 3 Wochen, nach 1 und 2 Jahren untersucht. Der Verlust des Fleisches betrug bei dem ersten Verf. A:

	nach 3 Wochen	2 Jahren
an N-Substanz	7,6%	23,3%
P_2O_5	38,0 „	74,0 „

bei dem zweiten Verf. B:

	nach 3 Wochen	1 Jahr	2 Jahren
an N-Substanz	5,0%	13,0%	14,0%
P_2O_5	21,0 „	46,0 „	48,0 „

Das Fleisch im Vers. A war schon nach einjähr. Aufbewahrung verdorben, im Vers. B noch nach 2 Jahren genieſsbar. Die volle Entwertung des Fleisches durch Pökeln vollzog sich innerhalb eines Jahres, wobei dieselbe von der Menge der Lake abhängt. Bei Verss. in groſsem Maſsstabe wird, wie dies an einem solchen gezeigt wird, weit weniger Lake, als beim Einpökeln im Kleinen verwandt. Daher ist auch im ersteren Falle der Nährwertverlust kleiner. 100 kg Fleisch, welche in 28,5 kg Lake angesetzt waren, zeigten einen Verlust an N von 5,9% u. an P_2O_5 von 14,2%.

Der Salpeter verschwindet in den Laken nach und nach; eine Anzahl von Schlächterlaken, welche anfangs KNO_3 enthielten, hatten schon nach 14 Tagen gar keine oder erheblich weniger Nitrate. In einer sterilisierten Lake blieb der Salpetergehalt unverändert; impft man sie aber mit einem Tropfen gewöhnlicher Schlächterlake, so nimmt der Salpetergehalt ab. Mit dem Verschwinden des letzteren geht die Bildung von N_2O_3 und NH_3 vor sich. Man hat es also hier mit einer Reduktion durch Mikroorganismen (im Gegensatz zu den Angaben NOTHWANG's **93**. I. 621) zu thun. Stickoxydgas, welches zum Konservieren von Fleischstücken angewandt wurde, ging ebenfalls un ter dem Einflusse von Bakterien in NH_3 über. (Arbb. Kais. Ges.-A. **9**. 126—32. Berlin.) PROSKAUER.

M. Mansfeld, *Ist Salami, welche mit einem „Rande" versehen ist, gesundheitsschädlich?* Das Fett des Randes ergab 34, das im Inneren der Wurst 38 Ranziditätsgrade; das Fett einer normalen Salami ohne Rand zeigte 43 Ranziditätsgrade. Die Untersuchung des Randes auf Alkaloide und gesundheitsschädliche Bakterien verlief resultatlos. Der Rand ist eine Folge des Eintrocknens der Dauerwürste. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 393; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 353.) PROSK.

Zusammensetzung *eines Milchpeptons.* Dasselbe enthielt:

W.	Asche	P_2O_5	NaCl	Fett	N-Substanz	Michzucker
21,09%	4,33%	1,20%	1,06%	27,86%	18,31%	25,71%

Die Stickstoffsubstanz, nach dem STUTZER'schen Verf. untersucht, bestand aus:

Unveränd. Caseïn	In A. l. Stoffen	Albumose	Pepton
4,13%	3,64%	12,40%	0,81%

Die dunkelbraune Lsg. des Präparates wurde durch Essigsäure teilweise koaguliert. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 376; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 356—57.) PROSKAUER.

Fr. Hornef, *Eine weitere Verbesserung des Muttermilchersatzes.* Um die Kuhmilch für die Ernährung des Säuglings thunlichst der Frauenmilch ähnlich zu machen, ist Verdünnung mit W. und Zusatz von Milchzucker empfohlen worden. Vf. hält es jedoch für bedenklich, das fehlende Fett durch Milchzucker zu ersetzen, sondern will Fett nur wieder durch Fett ersetzt haben. Dazu ist die von LAHMANN präparierte, vegetabilische Milch sehr passend, die in dem Nährwert, der Leichtverdaulichkeit u. der Keimfreiheit der Frauenmilch in nichts nachsteht. Diese Pflanzenmilch wird aus Mandeln u. Nüssen gewonnen und enthält nach STUTZER:

Wasser	Eiweifs	Fett	Zucker	Salze
20,62	12,00	34,72	31,00	1,64%.

Infolge ihres verhältnismäfsigen Fettreichtums eignet sie sich also sehr gut, um verd. Kuhmilch mit Fett anzureichern. Ein halber oder ganzer Eſslöffel davon, je nach dem Alter des Kindes, wird mit lauwarmem W., das vorher gekocht hat, verrührt und mit einem oder zwei Teilen Kuhmilch aufgekocht. Die Pflanzenmilch ist durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° sterilisiert, sie liefert mit W. eine feine Emulsion, und die Kuhmilch, mit einer Auflösung der Pflanzenmilch versetzt, gerinnt im Säuglingsmagen feinflockig. Bei Verss. mit Pflanzenmilch in der ärztlichen Praxis will Vf. geradezu glänzende Resultate erzielt haben. (Internation. klinische Rundschau 1893. 1273; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 305—7. Mai.) SACHSSE.

A. Böggild, *Fettgehaltsbestimmung in Zentrifugenmilch, welche von verschiedenen Systemen herrührte.* Die Unters. ergab einen Fettgehalt bei den Zentrifugen von:

	Maximum	Minimum	Mittel
BURMEISTER und WAIN (476 Proben) .	0,68%	0,06%	0,22%
MAGELKILDE (12 Proben)	0,51 „	0,08 „	0,26 „
LAVALS, allgemeine (98 Proben). . . .	0,42 „	0,09 „	0,18 „
LAVALS-ALFA (288 Proben)	0,33 „	0,07 „	0,14 „
KOEFOED und HEUBERG (63 Proben). .	1,14 „	0,10 „	0,21 „

(Molk.-Ztg. 1893. Nr. 50; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 361—62.) PROSK.

Adolf Jolles, *Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwert im Vergleich zur reinen Naturbutter.* Vf. hat zur Feststellung des physiologischen Nährwertes von Margarin gegenüber Kuhbutter längere Fütterungsversuche mit einem Hunde angestellt und kommt auf Grund derselben zu dem Ergebnis, dafs unter gleichen Verhältnissen ganz reines Margarin dieselbe Verdaulichkeit und denselben Nährwert wie ganz reine Naturbutter besitzt. Als Gesamtresultat ergiebt sich, dafs, um zu verläfslichen Schlüssen über die Verdaulichkeit u. den Nährwert bei Naturbutter u. Margarin zu gelangen, ausschliefslich reine Materialien verwendet werden müssen. Des weiteren sollen die einzelnen Fütterungsperioden nicht zu kurz gewählt, sondern zum mindesten auf eine Dauer von 8 Tagen ausgedehnt und die Verss. unter denselben

Kautelen u. den natürlichen Lebensverhältnissen des Versuchstieres angepafst durchgeführt werden. Endlich dürfen die täglich zu verfütternden Fettmengen die Grenzen der Verdauungsfähigkeit des Versuchsobjektes nicht überschreiten. (Monatshefte f. Chemie 1894. 147—63. März. [15/2.*] Wien.) MEYER.

H. Kremla, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte.* Die aus reifen Früchten vom Vf. selbst bereiteten Fruchtsäfte hatte folgende Zus.:

	$D^{17,5}$.	Extrakt nach BALLING	Säure	Zucker	N	Asche	K_2O	P_2O_5	Bemerkungen
Rote Kirschen . . .	1,0817	21,26	0,655	14,54	0,067	0,568	0,306	0,027	0,006 g SO_3
Dsgl.	1,0817	21,26	0,732	13,54	0,067	—	—	—	
Dsgl.	1,0745	19,37	0,313	13,40	—	—	—	—	
Dunkelrote Kirschen .	1,0639	16,60	0,465	10,06	—	—	—	—	Rohrzucker nicht vorhand.
Rote Kirschen . . .	1,0763	19,83	0,375	14,38	—	0,399	—	—	
Hellrote Kirschen . .	1,0755	19,63	0,439	14,00	—	0,576	—	—	
Kirschen	1,0710	18,45	0,625	12,92	—	—	—	—	
Gelbe Kirschen . . .	1,0654	16,97	0,509	12,33	—	—	—	—	
Schwarze Kirschen . .	1,1023	26,68	0,732	16,90	—	—	—	—	
Dsgl.	—	—	0,491	16,98	—	—	—	—	
Dsgl.	1,1015	26,48	0,759	17,26	—	—	—	—	
Rote Johannisbeeren .	1,0405	10,30	2,380	5,46	0,056	0,41	0,213	0,023	
Grofse rote Johannisbeeren	1,0467	12,04	2,400	6,67	0,071	0,47	0,255	0,050	
Kleine rote Johannisbeeren	1,0505	13,03	2,460	8,38	0,036	0,44	0,234	0,042	
Rote Johannisbeeren .	1,0532	13,73	2,380	8,68	0,046	—	—	—	
Rote langtraubige Johannisbeeren . .	1,051	13,17	2,730	4,85	0,025	0,53	—	—	0,304 g Weinstein.
Rote Johannisbeeren .	1,0512	13,28	2,310	7,51	—	—	—	0,024	Rohrzucker 0
Weifse Johannisbeeren	1,0644	16,71	3,240	—	—	0,76	0,322	0,067	0,304 g Weinstein
Dsgl.	1,0491	12,65	2,120	8,52	0,039	0,36	—	—	
Schwarze Johannisbeer.	1,0601	15,58	3,380	8,05	0,029	0,67	0,323	0,069	
Stachelbeeren	1,0355	9,11	1,310	5,97	0,057	0,27	—	—	
Preifselbeeren	1,0462	11,96	2,270	7,45	0,009	0,24	0,119	0,009	Enthält Benzoës.
Weinäpfel	1,0653	16,95	1,107	10,41	—	—	—		2,61 g Rohrzucker
Melonen	1,0387	9,95	0,173	4,14	—	—	—		0,361 g Rohrzucker

Die Säure ist als Äpfelsäure, der Zucker als Invertzucker berechnet. Die Zahlen beziehen sich auf 100 ccm Saft. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 365; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 381—82.) PROSKAUER.

Der Dierking'sche *Kunstrahm.* Derselbe besteht aus einem Gemisch von reinem flüssigen Fett und leimähnlichen Bindemitteln; die letzteren nehmen dem Fett die Eigenschaft, sich von anderen Fll., mit denen es gemischt ist, zu trennen. Es ertheilt

dem Butterfette die Fähigkeit, längere Zeit in feinster Verteilung, wie dieses in der Milch, zu verbleiben. Vf. beabsichtigt damit, Magermilch auf den Fettgehalt der Vollmilch zu bringen und eine höhere Verwertung bei der Kälbermast zu erzielen. Zu 1 l Magermilch setzt man 60—70 g Kunstrahm (mit 50% eines gewünschten Fettes) und erhöht dadurch den Fettgehalt der ersteren auf 3—3,5%. (Molk.-Ztg. Nr. 46; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 364. Waren i. M.) PROSKAUER.

Griffiths, *Analysen englischer Käsesorten.*

	Stilton	Cheddar	Gloucester	Leicester	Chefir	Cotherstone	Doset
Wasser in Proz.	31,22	36,34	34,10	34,77	27,55	38,20	41,44
Caseïn „ „	24,28	22,98	21,68	27,86	31,00	23,82	22,25
Fett „ „	37,24	34,46	37,93	28,00	36,06	30,25	27,56
Im sd. W. lösl. Subst. in Proz.	3,40	2,10	1,98	5,21	2,21	3,81	4,24
Asche „ „	3,86	4,22	4,32	4,17	3,24	3,92	4,51

(Molk.-Ztg. 1893. Nr. 50; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 367.) PROSK.

W. Niebel, *Bereitung, Beurteilung und Verfälschung des Caviars.* Für die Beurteilung des Caviars kommt folgendes in Betracht. Die Farbe ist bei gutem Caviar dunkelgrau bis schwarz; die Eier sind unverletzt, bei geringeren Sorten weich und zum Teil zerdrückt. Guter Caviar ist geruchlos, von angenehmem, mildem Geschmack. Fälschungen sind selten und bestehen dann in Zusätzen von Öl, Sago etc. Guter Caviar reagiert neutral. Man prüft den Caviar auf seinen Gehalt an freien Fettsäuren, auf Fäulnis nach dem Verf. von EBER (**93**. I. 220), auf H_2S und Gehalt an NaCl. Drei Sorten von russischem Caviar enthielten 0,16, 0,45, 0,51% freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren, 6,21, 6,15, 7,20% NaCl; bei 12 amerikan. Caviarsorten lag der Gehalt an ersteren zwischen 1,24—6,76, der NaCl-Gehalt zwischen 8,40 bis 11,40%, bei Elbcaviar 0,98—4,31% freie Fettsäuren und 9,30—11,18% NaCl. Die Grenze zwischen minderwertigem und ranzigem Caviar scheint zwischen 4—4,5% an freien Fettsäuren zu liegen. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **4**. 5. 21; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 353—54.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Oskar Liebreich, *Der Chlorgehalt des Adeps lanae.* In einer früheren Mitteilung hatte Vf. eine Rk. beschrieben (**93**. I. 1040), durch die es ihm gelang, in dem Adeps lanae N-W-K Chlor nachzuweisen. Das Chlor muſs in organischer Bindung vorhanden sein, da sich mit alkoh. Höllensteinlsg. beim Erwärmen die Rk. erst allmählich entwickelt. Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes durch Schmelzen mit Salpeter u. Soda oder nach der Methode CARIUS wurden im Adeps lanae der N-W-Kämmerei 0,21—0,25% Cl gefunden. PERGER fand 0,27% Cl. Da das Chlor als Chlorcholesterin vorhanden ist, so bedeutet dieser Befund 2,9% zers. Substanz auf reines Cholesterin bezogen; rechnet man ihn auf Stearinsäurecholesterinester um, so ist 4,7% zers. Wollfett im Adeps lanae enthalten. Vf. betont, daſs der Chlorgehalt im Adeps lanae nicht einer harmlosen Verb. angehört, sondern in einer Form vorhanden ist, in welcher eine fortwährende Zers. zu beobachten ist. Besonders tritt diese Zers. in die Erscheinung bei Präparaten, wie Jodkalium es zeigt. Vf. sowohl, wie v. PERGER haben im Lanolin. anhydric. und im Lanol. durch die CARIUS'sche Methode keinen Chlorgehalt mittels Wägung nachweisen können. (Pharm. Ztg. **39**. 262—63. 14/4. Berlin.) PROSKAUER.

Carl Arnold, *Wollfettkrieg.* Vf. wendet sich gegen den Vorwurf, welcher seitens LIEBREICH (vorst. Refer.) einigen Analytikern gemacht worden ist, die im Adeps lanae N-W-K. keinen Chlorgehalt nachgewiesen haben (oder wenigstens auf einen Gehalt von 0,2% Cl mit Recht kein Gewicht legten. D. Ref.). Vf. hat neunmal Unterss. von Adeps lanae ausgeführt u. in einem Falle 0,0074% Cl gefunden; andere Bestimmungen fielen negativ aus. Nach Vf. hat LIEBREICH kein Recht, von einem konstanten Chlorgehalt des Adeps lanae zu sprechen, ebensowenig wie man daraus, dafs das Präparat das Chlor in organischer Bindung enthalte, einen Schlufs auf die Zersetzlichkeit desselben ziehen könne. Bei der Bereitung des Adeps lanae kommen chlorhaltige Materialien nicht zur Verwendung, selbst das für das Schlämmen früher benutzte Kochsalz wird jetzt durch Natriumsulfat ersetzt. LIEBREICH habe gewifs ältere Präparate für seine Unterss. benutzt; seine Warnung vor dem Adeps lanae ist eine unberechtigte. (Pharm. Ztg. **39**. 299. 28/4. Hannover.) PROSKAUER.

Lohmann, *Chlorhaltiges Wollfett.* In Adeps lanae, Marke N. W. K., hatten mehrere Analytiker Cl nachgewiesen, während andere die Ggw. desselben in diesem Präparat in Abrede stellten. LIEBREICH fand in 4 Proben 0,21—0,25% (s. Ref. S. 1090), v. PERGER 0,27% und Vf. neuerdings 0,255—0,267—0,48—0,229—0,255% Cl. Zur Cl-Bestimmung läfst Vf. Wollfett tropfenweise in ein schm. Gemisch von KNO_3 und Na_2CO_3 eintröpfeln, l. die Schmelze in W., übersättigt mit HNO_3, kocht bis zur Verjagung aller nitrosen Dämpfe und fällt Cl wie üblich. (Pharm. Ztg. **39**. 325. Berlin.) HEFELMANN.

Adolf Welter, *Pyretine und Phenatol.* Beide Präparate werden von Amerika als Heilmittel mit grofser Reklame auf den Markt gebracht. Das Pyretine besteht nach Vf. aus 58,7% Acetanilid, 6,8% Coffeïn, 13,4% $CaCO_3$, 19,5% $NaHCO_3$. Es scheint im übrigen eine wechselnde Zus. zu besitzen, denn in einer anderen älteren Probe wurde auch Kaliumbromid gefunden. — Das Phenatol hat eine ähnliche Zus., enthält aber kein Calciumcarbonat, sondern aufser den oben genannten Bestandteilen des Pyretine noch Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Kochsalz; das Coffeïn darin ist an Bernsteinsäure gebunden. (Pharm. Ztg. **39**. 263. 14/4.) PROSKAUER.

L. Wenghöffer, *Über krystallisiertes Guajakol.* Anknüpfend an die Mitteilung von FREYSS und SEYFERT macht Vf. darauf aufmerksam, dafs es nicht schwierig ist, krystallisierte Guajakol zu erhalten. Kühlt man nämlich das sogen. reine, flüssige Guajakol auf —20° ab, so wird letzteres bald dick und erstarrt schliefslich zu einem weifsen Krystallbrei, sobald man in das flüssige Präparat einige kleine Guajakolkryställchen bringt. Durch Absaugen oder Schleudern in der Kälte erhält man weifse Krystalle, F. 31° und K_{755}. 203° C. Die Krystalle erleiden beim Aufbewahren in einer Flasche aus weifsem Glase, abgesehen von einer Rosafärbung, keine wesentliche Veränderung. Die Krystallisation des flüssigen Guajakols erfolgt um so leichter, je reiner das Präparat ist.

Das krystallisierte Guajakol hat einen schwachen Geruch, bleibt mit konz. H_2SO_4 farblos und l. sich im W. im Verhältnis von 1 : 55 auf. Kühlt man, wie ALTSCHUL zeigte, flüssiges Guajakol auf —100° C. ab, so erfolgt kein Festwerden, wohl aber eine Reinigung des Präparates, indem sich ganz allmählich am Boden eine bräunlich gelbgefärbte Fl. abscheidet. Die darüber stehende Fl. war wasserhell, färbte sich mit konz. H_2SO_4 gelb und besafs eine D^{15}. von 1,1204; sie siedete zwischen 202—211° und gab bei —20° auf Zusatz von Guajakolkrystallen reines krystallisiertes Guajakol vom F. 32°, E. 28,8°. — Die aus dem flüssigen Guajakol bei —100° abgeschiedene bräunlichgelbe Fl. färbt sich mit konz. H_2SO_4 intensiv rot und siedet zwischen 213—230°. Unangenehme Nebenwirkungen bei der therapeutischen Verwendung des reinen Guajakols für die Heilung der Tuberkulose hält Vf. für ausgeschlossen. (Pharm. Ztg. **39**. 289—99. 28/4.) PROSKAUER.

H., *Beitrag zur Kenntnis einiger Papayapräparate des Handels.* A. SCHNEIDER hatte in seinem Rückblick auf die Pharmazie im Jahre 1893 (Pharm. Centr.-H. **35**. Nr. 3) behauptet, dafs nach neueren Unterss. das Eiweifs verdauende Ferment von Carcia Papaya nicht nur in alkal. Lsg. wirksam sei, da es jetzt Präparate gebe, die auch in saurer Lsg. ihre volle Wirksamkeit entfalteten. Um die Richtigkeit dieses Satzes zu prüfen, verglich Vf. frischen, durch Chloroformzusatz haltbar gemachten Milchsaft mit 9 Papayapräparaten des Handels hinsichtlich der verdauenden Wirkung auf Blutfibrin in alkal. und in saurer Lsg. Echter Milchsaft und 6 Handelspräparate wirkten nur in alkal. Lsg., die übrigen drei sowohl in alkal. wie in saurer Lsg. Aus dem Milchsaft wie aus den nur in alkal. Lsg. wirksamen Präparaten erhielt Vf. reines Papayotin mit allen seinen Eigenschaften, aus den übrigen dagegen aufserdem ein anderes Enzym mit NaCl-haltiger Asche, das Vf. für Pepsin ansprechen möchte. Jedenfalls haben die auch in saurer Lsg. verdauenden Papayapräparate Zusätze von Pepsin erhalten. — Löst man 0,2 g Papayotin in 4 ccm W., fügt 1 ccm HNO_3 (D. 1,153) hinzu u. filtriert nach einstündigem Stehen, so darf sich das Filtrat nach Verd. mit dem doppelten Volum W. nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben. Diese Reinheitsprobe gilt auch für Succus Caricae Papayae. (Pharm. Ztg. **31**. 325.) HEFELMANN.

C. Manger, *Eupatin.* Dasselbe ist aus dem Eupatorium purpureum erhalten worden, besitzt die Zus. $C_{12}H_{11}O_3$, F. 118°, und sublimiert unzersetzt; es ist unl. in W., wl. in PAe., ll. in Ä., Chlf., Bzl. und Aceton. Fe_2Cl_6 färbt die alkoh. Lösung grasgrün. Konz. H_2SO_4 gab keine Einwirkungsprodukte, Chlor erzeugte mehrere Substitutionsprodukte, konz. HNO_3 wandelte es in Pikrinsäure um und schmelzendes Kali in Phloroglucin. (Amer. J. Pharm.; Apoth.-Ztg. **9**. 352. 9/5.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

A. Droop Richmond, *Einige häufig vernachlässigte Analysenfehler.* Der Vf. erläutert an Beispielen, wie grofse Fehler verursacht werden können durch Anwendung von nicht kontrollierten Gewichtssätzen und Mafsgefäfsen, durch Unterlassung der Reduktion auf das Vakuum, durch Vernachlässigung der Wärmeausdehnung von titrierten Fll. und durch Titration von Barytwasser mit H_2SO_4 infolge des Mitreifsens von Bariumhydroxyd durch Bariumsulfat. (Analyst **19**. 99—102. Mai.) BODLÄNDER.

Joseph W. Lovibond, *Kolorimetrische Analyse, oder Farbe als ein Mittel der quantitativen Bestimmung.* Der Vf. hat eine aus 450 verschieden gefärbten Gläsern bestehende Normalskala zusammengestellt, durch deren Kombination man $61^1/_2$ Millionen verschiedene Nuancen und Intensitäten von Farben erhalten kann. Mit Hilfe dieser Skala läfst sich jede Farbe zahlenmäfsig definieren. Die Änderung der Farbe und deren Intensität bei Konzentrationsänderungen wurde an Lsgg. von Permanganat, Ferrocyankalium, Kaliumdichromat und Kupfersulfat, sowie der Einfluſs der Sedimentierungszeit an verschiedenen Suspensionen untersucht. Die Details der Berechnung der Farbenwerte und der Kurvenzeichnung werden mitgeteilt. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 308—18. London Section [2/4.*].) BODLÄNDER.

E. Lenoble, *Korrektion bei der Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit, die einen Niederschlag suspendiert enthält.* Bestimmt man eine gelöste Substanz in einer Fl., die einen suspendierten Nd. enthält, so ist das Resultat mit einem Fehler behaftet, wenn man nicht das vom Nd. eingenommene Volum berücksichtigt. Die Substanz, die man in dem Volum V gelöst annimmt, ist nur in dem Volum $V-P$ gelöst, wo P das Volum des suspendierten Nd. ist. Solche Verhältnisse treten namentlich bei polarimetrischen Bestimmungen des Zuckergehaltes von Rüben und Zuckern ein u. haben zur Einführung von Korrektionskoeffizienten geführt, die aber ungenau

sind. Die Korrektionsformeln, die Vf. vorschlägt, lösen die Aufgabe mathematisch und sind auf alle Fälle anwendbar. Vf. unterscheidet zwei Methoden.

Die erste Methode macht eine Luftpumpe irgend welcher Art nötig. Man bringt an dem unteren Ende einer MOHR'schen Bürette eine kleine cylindrische Röhre an, die unten mit mehreren Lagen Filtrierpapier überbunden ist. Das obere Ende der Bürette wird mit der Luftpumpe in Verb. gesetzt. Das zu analysierende Gemisch läßt man einige Zeit stehen, damit der größte Teil des Nd. sich absetzt, dann saugt man eine gewisse Menge der Fl. ab, die nun klar ist, weil sie durch das übergebundene Papier filtriert worden ist. Dann läßt man aus der Bürette ein genau bekanntes Volum in ein Gefäß fließen und führt damit die betreffende Bestimmung aus. Den Rest der Fl. läßt man in das graduierte Gefäß, aus dem man abgesaugt hat, zurückfließen und wäscht nun sorgfältig mit ausgekochtem W. die Bürette und das kleine cylindrische Röhrchen aus, um alle anhängenden Teilchen zu entfernen. Man stellt somit das ursprüngliche Volum wieder her, schüttelt um und filtriert. Man erhält auf diese Weise eine genügende Menge klarer Fl., um eine zweite Analyse zu machen.

Nennt man nun x den gesuchten prozentischen Gehalt, K die Menge Substanz, die in dem ganzen Volum enthalten ist, V das ganze Volum, aus Fl. und Nd. bestehend, S das Volum der Lsg., P das Volum des Nd., L das Flüssigkeitsvolum, das zur ersten Analyse abgesaugt wurde, A das erste Resultat in Prozenten u. B das Resultat der zweiten Analyse in Prozenten, so hat man:

$$V = S + P \qquad \frac{A \cdot S}{100} = K \qquad S = \frac{100\,K}{A}.$$

Nach der Herausnahme des Volums L bleibt in dem Gefäße:

$$K - \frac{KL}{S} \text{ Substanz oder } \frac{K}{S}(S - L),$$

also:

$$\frac{B \cdot S}{100} = \frac{K}{S}(S - L).$$

Ersetzt man hierin S durch seinen oben angegebenen Wert, so hat man:

$$B\,100\,K = 100\,KA - A^2L,$$

woraus:

$$K = \frac{A^2L}{100\,(A - B)} \qquad \text{und} \qquad x = \frac{A^2L}{V(A - B)}.$$

Die zweite Methode. Man nimmt zwei kleine Filter von gleicher Oberfläche. Durch eins dieser kleinen Filter filtriert man von dem Volum V des Gemisches und bestimmt genau das Volum das Filtrates, das zu einer ersten Bestimmung dient. In das Meßgefäß, aus dem man von dem Volum V abfiltriert hat, bringt man das Filter und seinen Inhalt zurück, indem man den Trichter nachwäscht und dadurch das ursprüngliche Volum V wieder herstellt. Man filtriert nochmals auf dem zweiten Filter und benutzt das zweite Filtrat zur zweiten Analyse. Das zweite Filter wird ebenfalls in das Meßgefäß gebracht, man füllt wieder bis zum ursprüngl. Volum V auf, schüttelt um, filtriert auf einem beliebigen Filter u. benutzt das Filtrat zur dritten Bestimmung. Man hat nunmehr drei Resultate u. drei Unbekannten: Den gesuchten Gehalt der Flüssigkeit, das Volum des Nd. und das des Filters. Die Aufgabe ist somit lösbar.

Die Buchstaben x, K, V, S, P, L, A und B behalten dieselbe Bedeutung wie oben, außerdem ist F das Volum eines Filters, L' das Volum der zweiten Fl. und C das Resultat der dritten Bestimmung in Prozenten.

$$V = S + P \qquad \frac{A \cdot S}{100} = K \ldots\ldots (1.)$$

Nach der ersten Analyse bleibt in der Mischung:

$$K - \frac{KL}{S} \quad \text{oder} \quad \frac{K}{S}(S - L) \text{ Substanz.}$$

Es ist aber $V = S' + P + F$. Das Volum der Lsg. ist um das des Filters vermindert. Also:

$$\frac{B \cdot S'}{100} + \frac{K}{S}(S - L) \ldots\ldots (2.)$$

Man nimmt L' der Fl. heraus, es bleibt:

$$\frac{K}{S}(S - L') - \frac{K(S-L)L'}{SS'} \text{ Substanz oder } \frac{K(S-L)(S'-L')}{SS'}.$$

Weil $V = S'' + P + 2F$, so hat man:

$$\frac{C \cdot S''}{100} = \frac{K(S-L)(S'-L)}{SS'} \ldots\ldots\ldots (3.)$$

Vergleicht man die verschiedenen Ausdrücke für das ganze Volum:

$$V = S + P \qquad V = S' + P + F \qquad V = S'' + P + 2F,$$

so folgt daraus:

$$S - S' = S' - S'' \ldots\ldots (4.)$$

Ersetzt man in dieser Gleichung S, S' und S'' durch die aus den Gleichungen (1.), (2.) und (3.) abgeleiteten Werte, so verwandelt sich (4.) in:

$$\frac{100K}{A} - \frac{100K - AL}{B} = \frac{100K - AL}{B} - \frac{100K - AL - BL'}{C}$$

$$K = \frac{A}{100}\left(\frac{ABL + B^2L' - 2ACL}{BC + AB - 2AC}\right).$$

Man kann leicht $L' = L$ nehmen, in diesem Falle wird die Formel:

$$K = \frac{AL}{100}\left(\frac{B(A+B) - 2AC}{B(A+C) - 2AC}\right)$$

und das prozentische Verhältnis:

$$x = \frac{AL}{V}\left(\frac{B(A+B) - 2AC}{B(A+C) - 2AC}\right).$$

Eine Modifikation der zweiten Methode besteht darin, daſs man das Volum des Filters direkt miſst, etwa durch die Volumvermehrung, die ein bekanntes Volum W. beim Eintauchen desselben erfährt. In diesem Falle erhält man folgende Formeln:

$$V = S + P \qquad \frac{A \cdot S}{100} = K$$

$$V = S' + P + F \qquad \frac{B \cdot S'}{100} = \frac{K(S-L)}{S}$$

$$\frac{100K}{A} = \frac{100K - AL}{B} + F \qquad K = \frac{A}{100}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right)$$

$$x = \frac{A}{V}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right).$$

Man wird sich dieser Formeln bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben nach dem neueren Verfahren von Pellet bedienen müssen, wobei man den Rüben-

brei direkt in das geaichte Gefäfs einführt, der doch ein sehr merkbares Volum einnimmt, ohne dafs man diesem durch einen Korrektionskoeffizienten Rechnung tragen könnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 336—43. 5/4.) SACHSSE.

Frédéric Seiler, *Summarische Wasseranalyse.* Vf. beschreibt die bekannten Rkk. auf N_2O_5, NH_3 und Cl in Trinkwässern und die quantitative Bestimmung der organischen Substanzen nach KUBEL-TIEMANN. Auf den Nitratgehalt nimmt Vf. bei dieser vorläufig orientierenden Trinkwasseranalyse keine Rücksicht. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32**. 173—77. Lausanne. Kantons-Labor.) HEFELMANN.

Denis Monnier und **H. Auriol**, *Volumetrische Bestimmung der Salpetersäure.* Prinzip: Reduktion der gel. Nitrate in saurer Lsg. mittels Natriumamalgam und angesäuertem Wasser. Unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen liefert ein gleiches Gewicht desselben Na-Hg stets dasselbe Vol. H. Das durch Reduktion von N_2O_5 entstehende H-Defizit entspricht genau der Menge des N_2O_5. (Das Prinzip ist bereits mehrfach angewendet worden: SCHULZE (Z. anal. Chem. **2**. 305), ULSCH (**91**. I. 807) D. Ref. — Der Apparat (Fig. 107) besteht aus dem in einem Gestell beweglichen Messingcylinder *A*, der mit W. gefüllt ist und durch einen Kautschukschlauch mit dem Kühlrohr *D* verbunden ist, in dessen Innerem sich eine unten offene graduierte Glocke befindet, deren oberer Teil direkt mit dem Apparate *C* verbunden ist. Das Mantelrohr *D* hat am oberen Ende ein kleines Seitenrohr *c*, durch welches Luft entweichen kann, wenn man *A* hebt. *C*, in welchem sich die Rk. vollzieht, ist ein Glascylinder, der oben in ein mit den beiden Hähnen *a* und *b* versehenes T-Rohr endet, dessen einer Schenkel mit der graduierten Glocke in Verb. steht. Der untere Teil von *c* besteht aus einem sorgfältig eingeschliffenen Hohlstöpsel und trägt im Inneren ein kleines Hohlgefäfs, so dafs zwei von einander wasserdicht getrennte Hohlräume entstehen. — Darst. des Na-Amalgams. Man erhitzt in einem Thontiegel 400 g Hg u. setzt unter Umrühren mit einem Glasstab nach und nach 4 g getrocknetes Na hinzu. Nach dem Erkalten giebt man das Amalgam in eine Glashahnbürette und überschichtet es mit Petroleum, um eine Oxydation des Na zu verhüten. — Bestimmung des Amalgamtiters. Man füllt stets ein kleines Glashütchen mit abgeschliffenem Rand mit dem Amalgam, streicht die überschüssige Menge mit einem Glasscheibchen ab, giebt das Amalgam in das innere Gefäfs des Hohlstöpsels *c*, setzt mittels Pipette 10 ccm in den äufseren Ringraum und ca. 60 cg Weinsäure sowie ein Stückchen Lackmuspapier. Darauf setzt man den gut eingefetteten Hohlstöpsel ein, öffnet Hahn *a*, hebt *A*, bis die Niveaux des W. im Reservoir und in der graduierten Glocke genau auf 0 einstehen, schliefst dann *a*, öffnet *b* und dreht *c* um, so dafs alles Amalgam in den äufseren Ringraum fliefst. H entwickelt sich und geht in die graduierte Glocke über. Nach Beendigung der 15—20 Minuten dauernden Rk. stellt man die Wasserniveaux aufeinander ein etc. 13,137 g Amalgam entwickelten 38 ccm H, reduziert auf 0° und 760 mm Barometerstand.

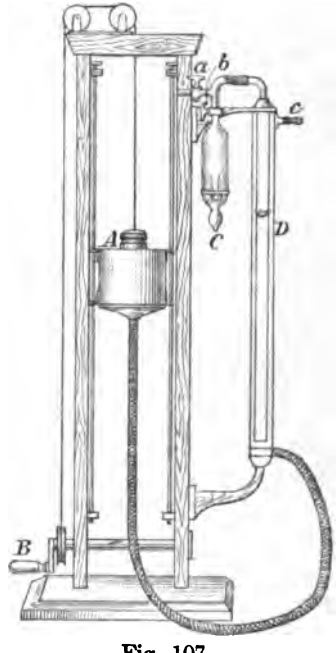


Fig. 107.

Nitratbestimmung. Man verwendet 10 ccm einer 0,1%igen Nitratlsg. und 0,6 g Weinsäure u. verfährt im übrigen wie bei der Bestimmung des Amalgamtiters. Humuskörper, andere Salze, Zucker etc. stören nicht. Die Beleganalysen, zumal bei der N_2O_5-Bestimmung im Trinkwasser, weisen befriedigende Resultate auf. (Arch. sc. phys. Genève **31**. 352—58.) HEFELMANN.

Barillé, *Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Wasser als Stickstoffdioxyd.* Vf. macht Prioritätsansprüche gegen HENRY (S 393) geltend hinsichtlich der Methode, Nitratstickstoff im W. durch Messen der mit konz. H_2SO_4 entwickelten Stickoxyde zu bestimmen. Wie aus einem angezogenen Citat aus dem Rec. d. Mem. d. Med. et d. Pharm. mil. 1882 hervorgeht, hat Vf. schon damals eine der SCHLOESING'schen Methode ähnliche in Anwendung gebracht. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 441—44.) MUHLERT.

L. L. de Koninck, *Der Nachweis von Ammoniak durch Nessler'sche Lösung.* Durch eine gröfsere Versuchsreihe bestätigte der Vf. seine frühere Angabe (**93**. I. 795), dafs eine Lsg. von Ammoniak in Alkohol bei Ggw. von Spuren von Ammoniak mit NESSLER'scher Lsg. keine Rk. giebt, und dafs eine wss. Lsg. von Ammoniak um so schwächer mit NESSLER'scher Lsg. reagiert, je mehr A. sie enthält; schon $^1/_6$ A. genügt, um die Rk. zu schwächen (vgl. dagegen NEUMANN, **93**. II. 337). Nur käuflicher, absoluter A. trübt NESSLER'sche Lsg. Quecksilberchlorid reagiert in wss. u. in alkohol. Lsg. mit Ammoniak, in wss. aber schwächer, als NESSLER's Reagens. Die von FRESENIUS zur Darst. des letzteren angegebene Vorschrift ist besser, als die von NEUMANN empfohlene. (Chem. News **69**. 220—22. 11/5.) BODLÄNDER.

Rudolf Benedikt und **Heinrich Zickes**, *Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten.* Man biegt von einem ca. 100 cm langen Verbrennungsrohr das eine Ende knieförmig aufwärts und führt in das obere Ende vermittels doppelt durchbohrten Kautschukstopfens einen kleinen Tropftrichter und ein Gaszuleitungsrohr ein. Der zu erhitzende, wagerecht liegende Teil des Rohres enthält zunächst eine Schicht Thonscherben, welche dazu dienen, das aus dem Tropftrichter herabfliefsende Öl gleichmäfsig vorzuwärmen, dann, zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen, eine Schicht reinen Ätzkalkes, welche das in der Subst. vorhandene Chlor aufnimmt, und etwas dahinter noch eben eine solche Kalkschicht, welche bei richtig geleiteter Operation kein Chlor mehr aufnehmen soll und zur Kontrolle dient. Man läfst, nachdem die Röhre genügend erhitzt ist, 100 g Fett allmählich zufliefsen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder CO_2. Am Ende der Röhre ist eine Eprouvette angefügt, aus der durch ein dünnes Rohr das aus dem Verbrennungsrohr kommende Gas wieder ins Freie tritt. Hier entzündet man die bei der Verbrennung entwickelten Gase und reguliert nach der Gröfse der Flamme den Zufluſs des Fettes. Jedenfalls sollen in der Stunde höchstens 7—10 g Fett zufliefsen. Nach beendeter Verbrennung wird in dem Kalk auf übliche Weise das Cl bestimmt. (Chem.-Ztg. **18**. 640—41. 2/5.) MUHLERT.

Th. Salzer, *Über eine eigentümliche Phosphorsäure des Handels.* Eine aus dem Handel bezogene Probe von Phosphorsäure lieferte auf Zusatz von Silbernitratlsg. eine sofort wieder verschwindende Trübung, die nicht durch einen Salzsäuregehalt bedingt sein konnte; sie enthielt keine der bekannten gesättigten und ungesättigten Säuren des Phosphors, sondern eine unbekannte Verbindung der letzteren Art. Neutralisiert man die Phosphorsäureprobe mit Natriumcarbonat, so erhält man nach dem Auskrystallisieren des orthophosphorsauren Natriums aus den Mutterlaugen blumenkohlartige Salzanhäufungen, die sich nach dem Trocknen wie das Salz einer ungesättigten Säure des Phosphors verhielten. Sie besitzen alkal. Rk., fällen Silberlsg. bleibend, auch beim Erwärmen, weifs, entfärben $KMnO_4$-Lsg. stark (die O_2-Aufnahme beträgt bis 7%), verlieren bei 100° 35% W. und verglimmen bei stärkerem Erhitzen

unter Verbreitung von Phosphorwasserstoffgeruch zu einem grauen alkal. Natriummetaphosphat. Die Probe Phorphorsäure bestand zu etwa zwei Dritteln aus Orthophosphorsäure u. zu einem Drittel aus der unbekannten Säure, beide entweder chem. mit einander verbunden oder nur mit einander vermischt. Die neue Säure besitzt, wenn letztere Ansicht die richtige ist, die Fähigkeit, die charakteristische Ag-Rk. der Orthophosphorsäure zu verdecken. 1 Teil des neuen Salzes ist noch im stande, zu bewirken, daſs die fünffache Menge Natriumphosphat in der wss. Lsg. (1 : 100) durch $AgNO_3$-Lsg. rein weiſs gefällt wird. Vf. bittet daher, bei Ankauf von Phosphorsäure auf dieses Verhalten zu achten und ihm Mitteilung zu machen, bezw. Material zur Verfügung zu stellen, um ihm die Feststellung der Natur der neuen Säuren zu ermöglichen.

Nach Auffindung niedriger Säuren des Phosphors in der Phosphorsäure wird man für die Prüfung der Präparate die Anforderung zu stellen haben, daſs 5 ccm H_3PO_4-Lsg., mit 5 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und mit 5 Tropfen $KMnO_4$-Lsg. gefärbt, nach 5 Minuten langem Sieden eine noch deutlich rotgefärbte Mischung geben müssen. (Pharm. Ztg. **39**. 262. 14/4. [9/4.] Worms.) PROSKAUER.

Theod. Salzer, *Zur Prüfung von Acid. phosphoricum.* Vf. ist von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht worden, daſs sein (im vorst. Referat) gemachter Vorschlag, die Phosphorsäure auf ungesättigte Säuren mittels $KMnO_4$ zu prüfen, zu scharf sei, weil selbst durch reine Phosphorsäure $KMnO_4$-Lsg. bei Ggw. verdünnter Schwefelsäure abgeblaſst wird. Bei der vom Vf. vorgeschlagenen Prüfung handelt es sich aber um eine stärkere Verunreinigung, weshalb man die Menge des $KMnO_4$ entweder auf 1 ccm erhöhen, oder die Schwefelsäure weglassen kann; man verd. 1 ccm der zu prüfenden H_3PO_4 mit 5 ccm W. u. setzt 0,5 ccm $KMnO_4$-Lsg. hinzu, worauf gekocht wird.

Verbessernd bemerkt Vf. noch, daſs die Angabe, wobei bei der Titrierung gleicher Mengen H_3PO_4 mit Phenolphtalein noch einmal soviel Lauge gebraucht wird, als bei der Titrierung mit Methylorange als Indikator, nicht völlig zutrifft; denn wenn man beim ersten Verf. für Normalsäure 10 ccm gebrauchte, genügten im zweiten schon 18 ccm. Erstere Zahl erwies sich nach Bestimmung des zur Sättigung nötigen Na_2CO_3 als richtig. Ob dies eine weitere Eigentümlichkeit der neuen Säure ist, oder ob sich reine Orthophosphorsäure ganz ähnlich verhält, darüber will Vf. später berichten. (Pharm. Ztg. **39**. 310—11. 2/5. [25/4.] Worms.) PROSKAUER.

F. Platten, *Modifikation des Eisenchlorid-Destillationsprozesses zur Bestimmung des Arseniks im Kupfer.* Um das durch Dest. des Kupfers mit Eisenchloridlsg. und Fällung des Destillates mit H_2S erhaltene Schwefelarsen leicht bestimmen zu können, kocht man den Nd. lange Zeit mit W.; dabei zersetzt er sich vollständig, arsenige Säure wird gelöst, und H_2S entweicht. Die arsenige Säure wird durch Titration mit Jodlsg. bestimmt, nachdem die Fl. farblos geworden, also alles Arsentrisulfid zerstört ist. Nach ein bis zwei Stunden langem Kochen ist gewöhnlich die Zers. des Arsentrisulfids vollständig. Die Kontrollanalysen geben eine befriedigende Bestätigung der Richtigkeit der Methode. Ein besonderes vorsichtiges Auswaschen des HCl aus dem Trisulfidniederschlage ist nicht notwendig, da eine Verflüchtigung von Arsenchlorür nicht beobachtet wurde. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 324—26. London Section 16/4.) BODLÄNDER.

O. Forte, *Bestimmung von Kalk und Magnesia.* Vf. schlägt eine indirekte Methode vor. Er fällt die beiden Oxyde aus ihrer konz. Lsg. mit einer ammoniakal. Lsg. von Ammoniumcarbonat in bekannter Weise, verwandelt die gefällten Carbonate durch Glühen in Oxyde u. wägt. Dann werden die Oxyde in Sulfate umgewandelt und diese nach vorsichtigem Glühen ebenfalls gewogen. Aus beiden Gewichten läſst sich selbstverständlich CaO und MgO berechnen. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 207—13. 15/4. Neapel.) SACHSSE.

Franz Meyer, *Verfahren und Apparat zur Wertbestimmung des Zinkstaubes.* Der Apparat besteht aus dem Entwicklungskölbchen *A* (Figur 108) dem Hahnstück *B* mit dem Dreiweghahn *C*, der Bürette *D* mit dem einfach durchbohrten Hahn *E* und der Florentiner Flasche *F*. Das Hahnstück kann mittels Schliffe einerseits mit dem Entwicklungskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt, anderseits mit der Bürette von 400 ccm Inhalt verbunden werden, während die Verb. der Flasche von etwa 500 ccm Inhalt mit dem Dreiweghahn durch einen Gummischlauch von etwa 1 m Länge bewerkstelligt wird. Die Gröfse und Teilung der Bürette ist so gewählt, dafs 1 g Zinkstaub von 75—100% met. Zink bei 10—25° u. 740—770 mm analysiert werden kann. Nach dem Einwägen wird das Kölbchen mit dem Hahn stück verbunden und bei der Hahnstellung *I* mit destilliertem W. gefüllt. Nach vollständiger Verdrängung der Luft dreht man den Dreiweghahn in die Stellung *II*, verbindet das Hahnstück mit der Bürette, öffnet den Quetschhahn, füllt nun, während Hahn *E* geöffnet ist, durch Heben der Flasche die Bürette mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) und schliefst darauf Hahn *E*. Dreht man jetzt den Dreiweghahn in die Stellung *III*, so sinkt die Säure in den Kolben, u. der entwickelte Wasserstoff steigt in die Bürette, aus welcher er die Säure allmählich in die Flasche drängt. Das Gasvolum wird mit Berücksichtigung von Temperatur und Druck abgelesen. Der Prozentgehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink ist bei 1 g Einwage:

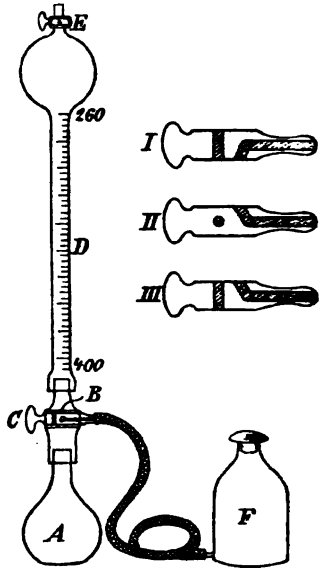


Fig. 108.

$$\text{Proz. Zn} = 100 \cdot \frac{V\,(b-f)}{760\,(1 + 0{,}003\,67\,t} \cdot 0{,}002\,911\,35,$$

wo V = Vol. Wasserstoff in Kubikzentimetern, gemessen beim Barometerstand b u. der Temp. t; f = Tension des Wasserdampfes bei t°; 0,002 911 35 = Produkt aus dem Gewicht von 1 ccm H bei 0° u. 760 mm Barometerstand u. dem Atomgewicht des Zinks. (Z. angew. Ch. 1894. 231—32. 15/4. Zinkhütte Hamborn (Rheinland).)

MEYER.

L. Briand, *Nachweis von Abrastol im Weine.* Unter diesem Namen versteht man Sulfo-β-naphtol, das namentlich südlichen Weinen als Konservierungsmittel zugesetzt wird (vgl. **93.** II. 1108). Man schüttelt 50 ccm Wein in einer $^1/_4$-Literflasche mit 1 ccm reiner Schwefelsäure und bringt dann in das Gemisch 25 g Bleisuperoxyd. Nach 5 Minuten energischen Umschüttelns bringt man auf ein angefeuchtetes Filter fängt 40 ccm des Filtrats auf und setzt 1 ccm Chlf. zu. Man schüttelt ungefähr 1 Minute. Enthält der Wein Abrastol, so nimmt das Chlf. einen gelben Farbstoff auf, während es mit allen unversetzten Weinen vollkommen farblos bleibt. Bei dem Verdampfen des Chloroforms erhält man mit abrastolierten Weinen einen gelben krystallinischen Rückstand, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure prachtvoll grün wird. Die gelbe Farbe der Chlf.-Lsg. ist sehr deutlich in einem Weine, der pro Liter 0,01 g Abrastol enthält. Die grüne Färbung durch Schwefelsäure tritt nur

hervor, wenn der Wein pro Liter mit 0,02 g Abrastol versetzt ist. (C. r. **118**. 925 bis 926. [23/4.*].) SACHSSE.

Dioscoride Vitali, *Vergiftung durch Pyrogallol und dessen Nachweisung.* Das Pyrogallol ist ein kräftiges Gift, das in wenig Tagen einen 8 kg schweren Hund bei einer Dose von im ganzen 0,2 g töten kann. Das Pyrogallol wandert in geringer Menge unverändert in den Harn, in dem es einige Stunden nach der ersten Darreichung von 0,05 g nachzuweisen war. Nach Verlauf einer gewissen Zeit ist es auch bei Wiederholung der Dose im Harn nicht mehr zu finden, dagegen treten reichlich Oxydationsprodd. auf. Nach dem Tode des Tieres findet sich in den Eingeweiden kein Pyrogallol, wenn die angegebene Dose eingehalten worden ist, u. seit dem Tode eine gewisse Zeit verstrichen ist. Diese Beobachtungen könnten überraschen, da eine Substanz, die nach einmaliger Darreichung in kleiner Dose in den Harn übergeht, doch eigentlich bei weiteren und gröfseren Dosen erst recht dort auftreten müfste. Man mufs indes bedenken, dafs das Pyrogallol ein Gift ist, das die Herzbewegungen lähmt, den Blutdruck vermindert und die Struktur der Nieren verändert, so dafs der Übergang gewisser Substanzen in die Blase verhindert wird. Da somit die Abscheidung des Pyrogallols durch den Harn verhindert wird, mufs diese Substanz in dem Blutlauf bleiben, wo sie, oxydierbar wie sie ist, gänzlich verändert wird. (L'Orosi **17**. 37—45. Februar.) SACHSSE.

J. A. Müller, *Bestimmung des Mannits nach der optischen Methode.* Mannitlsgg. sind fast inaktiv, wenn sie rein sind, aber sie werden mehr oder weniger aktiv, wenn sie gewisse für sich ebenfalls inaktive Säuren oder Salze enthalten. Eine wss. Lsg. von Mannit und Borax ist rechtsdrehend, und Vf. hat versucht, auf diese Thatsache eine Bestimmungsmethode zu gründen. Nach VIGNON steigt die Drehung einer konstanten Menge Mannit mit der Menge Borax, die gleichzeitig mit dem Mannit gelöst ist. Vf. hat daher als konstante Menge Borax, die bei allen Verss. angewandt wurde, diejenige gewählt, die bei 15° eine gesättigte wss. Lsg. giebt, nämlich 1,4 g wasserfreien Borax auf 50 ccm Fl. bei 15—17°. In dieser Lsg. löste Vf. nun bestimmte Mengen Mannit u. bestimmte dann die Ablenkung. Aus den Bestimmungen ergiebt sich, dafs bei Ablenkungen zwischen 0—5° die Zunahme der Ablenkung einfach als proportional mit der Zunahme des Gewichts des gel. Mannits angesehen werden kann. Über 5° ist das Gewicht des gelösten Mannits y mit der zugehörigen Ablenkung x, die in Minuten ausgedrückt ist, durch die Gleichung:

$$y = \frac{43{,}407}{353{,}14 - x} + 1{,}433$$

verknüpft. Um den Mannit in seinen Boraxlsgg. zu bestimmen, darf man höchstens 2,5—3 g Mannit in 50 ccm haben. Über 3 g werden die polarimetrischen Bestimmungen illusorisch. Aufserdem mufs man Substanzen, deren Drehung durch Borax beeinflufst wird, vorher entfernen, den Zucker durch Gärung, Weinsäure u. Äpfelsäure durch Fällung mit basisch essigsaurem Blei. Wenn ferner Borax und Mannit noch gemengt sind mit anderen Verbb. von Alkoholfunktion, so mufs sich weniger von der Borax-Mannitverb. bilden, als bei reinem Mannit, weil sich die Wirkung des Borax dann in die verschiedenen Alkohole teilt. Das ist namentlich bei Anwesenheit von Glycerin der Fall, wodurch die Resultate stark beeinflufst werden, und eine Korrektion nötig wird, worauf Vf. später zurückkommen wird. Endlich hat Vf. noch nachgewiesen, dafs der Mannit aus Wein mit dem Mannit aus Manna identische Resultate giebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 329—36. 5/4.) SACHSSE.

Schaffer, *Bestimmung des Säuregrades der Milch.* Vf. beschreibt einen einfachen Apparat, das *Laktoacidimeter* (Fig. 109), um den Säuregrad einfach ablesen zu können.

Man füllt den Apparat bis *a* mit der Phenolphtaleïnlösung und bis *o* mit der zu prüfenden Milch, worauf so lange $^1/_4$-Normalnatronlauge zugesetzt wird, bis bleibende Rötlichfärbung eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Natronlauge liest man an der Teilung ab. Um die Bildung von Schaum zu vermeiden, der das genaue Ablesen verhindern würde, schüttelt man die Fl. behufs Mischung nicht um, sondern läfst sie in den oberen erweiterten Teil und dann wieder zurückfliefsen. (Bernische Blätter für Landwirtschaft; Staz. sperim. agric. ital. **26**. 164 bis 167. Februar.) SACHSSE.

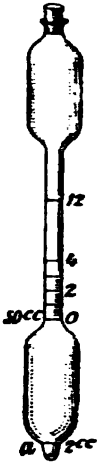


Fig. 109.

C. Glücksmann, *Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den offizinellen Wässern.* (Forts. v. S. 976.) HCN ist in den offizinellen Wässern nicht nur in Form von blausauren Salzen zugegen, sondern zum Teil auch in Form von Benzaldehydcyanid, das durch $AgNO_3$ nicht gefällt wird. Auf die Zers. dieser Verbindung legen bereits GREGOR, A. SONCHAY und S. FELDHAUS ganz besonderen Wert. Auf Grund seiner eigenen Verss. kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs derjenige Tl. der organ. HCN-Verb., der momentan durch NH_3 zers. wird u. daher diesem gegenüber äufserst unbeständig ist, nach der Zers. gegenüber der weiteren zers. Einw. von NH_3 relativ beständig ist, während der zweite Teil der organischen HCN-Verb. unter dem Einflusse von NH_3 nur allmählich zers. wird, die freigemachte HCN aber sehr schnell der Zers. anheimfällt. Die Gesamtmenge der HCN läfst sich nur fällen, wenn der $AgNO_3$-Zusatz nach dem Zusatz von NH_3 und vor dem Ansäuern mit HNO_3 erfolgt. Die gröfste Menge von AgCN wird dann erhalten, wenn man die Einw. des NH_3 auf die kleinste Dauer beschränkt, wie GREGOR, FELDHAUS und SONCHAY nachgewiesen haben. Nach GREGOR mufs der NH_3-Zusatz vor dem Hinzufügen der $AgNO_3$-Lsg. erfolgen, da man auf diese Weise stets mehr HCN erhält, als wenn man umgekehrt nach SONCHAY-FELDHAUS verfährt. Erwärmen nach dem Ansäuern mit HNO_3 bietet keine nennenswerten Vorteile, aufser dafs sich AgCN besser zusammenballt und leichter auswaschen läfst. (Forts. folgt.) (Pharm. Post **27**. 184—86.) HEFELMANN.

F. W. Küster, *Über die acidimetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α- u. β-Naphtol u. ähnlichen Substanzen, welche molekulare Pikrinsäureverbindungen liefern.* Digeriert man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen, α- oder β-Naphtol u. dgl. mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur fast gesättigten wss. Pikrinsäurelsg. auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverb. aus, eventuell erst beim Abkühlen. Im Filtrat wird die Pikrins. mit $^1/_{10}$-N.-$Ba(OH)_2$-Lsg. u. Phenolphtaleïn als Indikator, oder besser Lakmoid, zurücktitriert. Die Digestion auf dem Wasserbade erfolgt in hermetisch geschlossenen Gefäfsen, welche vorher evakuiert werden. Ein genügend starker Kolben wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine 7 cm lange Röhre geht, die am unteren Ende zugeschm. ist und etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ein kleines, seitliches Loch zum Evakuieren des Kolbens besitzt. Ist der Kolben luftleer, so zieht man die Röhre so weit empor, dafs das untere zugeschm. Ende der Röhre mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet u. die Kommunikation des Inneren mit der Umgebung aufhört. — Resultate recht befriedigend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1101—5. 7/5. [23/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

L. Ruizand, *Über die Bestimmung des Eiweifses nach der Methode Méhu.* Das Verf. von MÉHU beruht auf der Fällung des Eiweifses durch Phenol u. Auswaschen des Nd. mit sd. gesättigter Phenollsg. HUGOUNENQ hat bei der Unters. von Perio-

stitisflüssigkeit (s. 1063) nach diesem Verfahren Verluste konstatieren können. Vf. hat die Methode daher einer Nachprüfung unterworfen u. gefunden, daſs die Eiweiſsverluste um so gröſser sind, je stärker die Phenollsgg. sind, welche zum Auswaschen angewendet werden. Viel geringer sind die Fehler, sobald man k. 5—8%ige wss. Phenollsgg. verwendet. Am besten nimmt man hierzu 3 oder 4% Phenollösungen, welche nur Spuren von Eiweiſs aufzulösen vermögen, und welche den Vorteil haben, daſs der Eiweiſsniederschlag nicht fadenziehend wird und eine schnellere Filtration erlaubt. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 364—67. 1/4.) PROSKAUER.

Parker C. Mac Ilhiney, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Fetten und Harzen.* Bei der gewöhnlichen Bestimmung der Bromaddition verschwindet ein beträchtlicher Teil des freien Halogens nicht durch Addition, sondern durch Substitution. Wenn man die Menge der durch letztere entstandenen HBr acidimetrisch bestimmt und die entsprechende Menge Brom von dem Gesamtverbrauch abzieht, erhält man die genaue *Additionszahl* und eine *Substitutionszahl*, deren jede ein weit schärferes Bild von der Natur eines Fettes oder Harzes giebt, als die Gesamtabsorption von Brom. So addieren z. B. Harze und Harzöle kein Brom, nehmen aber durch Substitution beträchtliche Mengen Brom auf, andererseits bilden Leinöl und Baumwollsamenöl Additions-, aber keine Substitutionsprodukte. Zur Ausführung der Bestimmung löst man 0,25—1 g in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 500 ccm-Kolben, bringt eine gemessene Menge überschüssiger Lsg. von Brom in Kohlenstofftetrachlorid hinzu, läſst bei Ausschluſs von W., A. und Licht 18 Stunden stehen, kühlt zur Erzeugung eines partiellen Vakuums den Kolben stark ab und zieht einen Kautschukschlauch über den Hals des Kolbens, so daſs dessen Stopfen mit W. bedeckt werden kann. Man lüftet den Stopfen, wobei W. eingesaugt und HBr absorbiert wird, und bestimmt das überschüssige Brom mit Thiosulfat, HBr acidimetrisch. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 275 bis 278. April.) BODLÄNDER.

Stefan Bondzyński, *Fettbestimmung im Käse.* WERNER SCHMID's Milchfettbestimmungsverfahren (Z. anal. Chem. **27**. 464; vgl. E. SCHMIDT, **91**. II. 777) hat Vf. mit bestem Erfolg zur Fettbestimmung im Käse herangezogen u. empfiehlt das Verf. zur Kontrolle der Käsefabrikate. (Z. anal. Chem. **33**. 186—89. Bern. Kantonslaboratorium.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Weitere Anwendungen von Werner Schmid's Verfahren zur Milchfettbestimmung.* In den meisten Fällen erhielt Vf. eine scharfe Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse und SOXHLET's aräometrischem Verf., in einigen wenigen Fällen dagegen ergaben sich bis + 0,4% höhere Werte. In den letzteren Fällen war stets HCl im getrockneten Butterfett nachzuweisen. Ehe man daher einer Milchfettbestimmung nach SCHMID Vertrauen schenken will, überzeuge man sich erst von der Anwesenheit von HCl im gewogenen Butterfett. WERNER SCHMID's Verf. eignet sich nicht nur zur Fettbest. in Käse, wie STEFAN BONDZYNSKI jr. (s. vorst. Ref.) gezeigt hat, sondern auch zur Fettbestimmung in Butter, Fleischwaren (Fleisch, Wurst, Speck, Fleischkonserven etc.), Eigelb und zur Fettsäurebestimmung in eiweiſshaltigen Seifen (Milchseife, Eierseife), kurzum, die Methode ist vielfacher Anwendung fähig. (Pharm. Centr.-H. **35**. 251—52. Dresden. Lab. Vfs.) HEFELM.

Samelson, *Über Schweinefett.* Neben der HÜBL'schen Jodzahl hat Vf. bei einer Anzahl von Schmalzproben des Handels das Verhalten zu den Reagenzien von BECCHI, WELMANS und GANTTER geprüft, welche zum qualitativen Nachweis von Pflanzenölen in Schmalz empfohlen worden sind. Keine der genannten qualitativen Proben erwies sich als durchaus verläſslich. (Z. anal. Chem. **33**. 189—92. Koblenz.) HEFELM.

Arthur Bornträger, *Ist es nötig, für die Zuckertitrierungen nach Fehling die*

mit Bleiessig ausgefällten Weine von Blei zu befreien? Das hier mitgeteilte Belegmaterial zeigt deutlich, dafs bei der von BORNTRÄGER empfohlenen Vorbereitungsmethode der Weine für die FEHLING-SOXHLET'schen Titrierungen im allgemeinen der Einfluſs des Bleiessigs ($^1/_{10}$ Vol.) auf die Resultate praktisch vernachlässigt werden kann. Bei der Analyse von Weinen mit weniger als 1% Zucker empfiehlt es sich jedoch, das Blei vor dem Wiederherstellen des ursprünglichen Volums auszufällen, weil bei Ggw. von relativ viel Bleiessig die Filtration vom Kupferoxydulniederschlage sehr erschwert wird, u. der Endpunkt der Titration schlecht zu erkennen ist, da sich beim Zusatz von Ferrocyankalium zu den mit Essigsäure angesäuerten Filtraten Ferrocyanblei abscheidet. (Z. angew. Ch. 1894. 236—38. 15/4. Portici. R. Scuola Sup. di Agricolt.) MEYER.

Samelson, *Über die maſsanalytische Zuckerbestimmungsmethode.* Vf. behauptet, dafs Differenzen zwischen den Ergebnissen der gewichts- u. maſsanalytischen Zuckerbestimmung mittels FEHLING'scher Lsg. nicht auftreten können, wenn man erstens mit einer 1%ig. Zuckerlsg. arbeitet und vor dem Titrieren den Titer der Cu-Lsg. gewichtsanalytisch feststellt u. nach dem Ergebnis der Titerprüfung den Reduktionsfaktor korrigiert. Berücksichtige man den Cu-Gehalt der FEHLING'schen Lsg. genau, so arbeite die Maſsanalyse ebenso exakt u. dabei schneller, als die Gewichtsanalyse. Belege fehlen. (Z. angew. Ch. 1894. 267—68. Coblenz.) HEFELMANN.

O. Böttcher, *Zum Nachweis von Verfälschungen des Thomasmehles.* Mineralische Rohphosphate dienen häufig zur Verfälschung des Thomasmehles. Nach E. WRAMPELMEYER erkennt man dies durch mikroskopische Unters. Die natürlichen Phosphate sind viel heller gefärbt als Thomasmehl, letzteres zeigt unter dem Mikroskop scharfkantige Splitter. Vf. bestätigt diese Mitteilung, giebt jedoch noch ein Verf. zur Konstatierung von Phosphoritzusätzen an, welches darauf beruht, dafs in den Phosphoriten stets Fluorverbindungen enthalten sind, im Thomasmehl jedoch nicht. 10—15 g des zu prüfenden Thomasmehles werden in ein 10 cm hohes und 5—6 cm weites Becherglas gegeben, mit 15 ccm konz. H_2SO_4 übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt und mit einem Uhrglase, an dessen unterer Seite ein Tropfen W. hängt, bedeckt. Bildet sich um den Tropfen ein weiſser, schmutziger Rand, so hat ein Zusatz von Phosphorit stattgefunden. Nach 5—10 Minuten kann man an dem gereinigten Uhrglase deutlich die durch die Flufssäure verursachte Ätzung sehen. Nach diesem Verf. kann man noch einen Zusatz von 10% Rohphosphat im Thomasmehl nachweisen. (Chem.-Ztg. **18**. 565. 18/4.) MUHLERT.

J. Klimont, *Zur technischen Analyse der ätherischen Öle.* Vf. schlägt vor, zur Analyse der ätherischen Öle die Additionsfähigkeit von Brom zu benutzen. Man verd. das zu untersuchende ätherische Öl mit Chlf. und läfst eine Lsg. von Brom in Chlf. zulaufen, bis das Brom nicht mehr unter Entfärbung absorbiert wird. Das verbrauchte Brom aus der Menge der verbrauchten Br-Chlf.-Lsg. zu berechnen oder einen zugesetzten Überschufs zurückzutitrieren, ist mifslich, da einerseits die Br-Chlf.-Lsg. ihren Titer sehr rasch ändert, und andererseits vom Terpentinöl ein Überschufs von Brom allmählich absorbiert wird. Da es sich bei technischen Analysen nicht um theoretisch richtige Zahlen, sondern nur um Vergleichswerte handelt, kann man sich helfen, indem man gleichzeitig mit derselben Br-Chlf.-Lsg. eine Titrierung reinen Terebenthens (Vf. versteht darunter Links-Pinen) vornimmt. Durch Vergleich der verbrauchten Brommengen erhält man so die „Terebenthenzahl" des betreffenden Öles. (Chem.-Ztg. **18**. 641—42 u. 672—73. 2/5. u. 9/5.) MUHLERT.

Patente.

C. Th. J. Vautin, London, *Quecksilberkathode für elektrolytische Zellen.* An Stelle der bisher für die Aufnahme des als Kathode dienenden Quecksilbers gebräuchlichen porösen Gefäfse oder Diaphragmen aus Thon, Pergament und dergl. wird hierfür ein Netz, Sieb oder eine mit zahlreichen Durchbrechungen versehene Platte verwendet, um eine innige metallische Berührung zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten bei möglichst geringem Widerstande für den Strom zu erreichen.

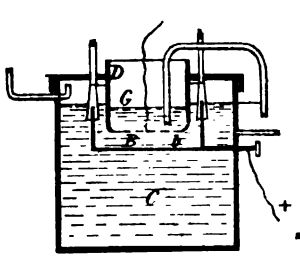


Fig. 110.

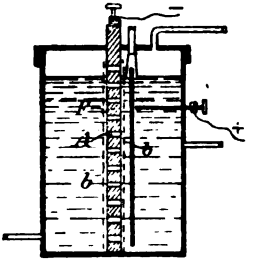


Fig. 111.

Hiernach bildet z. B. in Fig. 110 das die dünne Quecksilberschicht *B* tragende Netz oder Sieb *b* (welches natürlich aus nicht leitendem Stoff besteht, oder, wenn aus Metall, mit einer nicht leitenden Umhüllung versehen ist) den Boden einer von dem Elektrolyten *C* umgebenen Kammer *D*, in welcher sich über dem Quecksilber auch die für die Aufnahme des Kations (z. B. Natrium) bestimmte Fl. *G* (z. B. W.) befindet. Der im Bereich des Quecksilbers befindliche Rand der Kammer *D* ist zweckmäfsig mit einem Streifen aus einem mit Quecksilber ein Amalgam bildenden Metall bekleidet, um das Durchlecken des Elektrolyten durch die dünne Quecksilberschicht zu verhindern.

Das Netz *b* kann auch schräg angeordnet sein und ist dann mit senkrechten niedrigen Zwischenwänden versehen, behufs Bildung einzelner, das Quecksilber in kleinen Mengen aufnehmender Abteilungen.

In der Fig. 111 befindet sich das Quecksilber in den Schlitzen oder Löchern *A* einer auf beiden Seiten mit einem Netz *b* bedeckten und die elektrolytische Zelle in zwei Abteilungen scheidenden Metallplatte *F*, so dafs zahlreiche, von einander geschiedene Quecksilberkörper entstehen, welche nur an ihren Stirnflächen frei sind. (Patentbl. **15**. 256. DRP. 73 304. 18/4. 93.)

F. Fanta, London, *Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung aus atmosphärischer Luft und Verfahren zur Darstellung derselben.* Um zu verhüten, dafs die Manganatmasse bei dem bekannten Verf. der Sauerstoffgewinnung durch Einw. des Wasserdampfes schmelze, setzt man der Masse überschüssiges Ätzkali zu, das sich des dem überhitzten Wasserdampf beigemengten W. bemächtigt. Die Manganatmasse wird hergestellt, indem man das käufliche Natriummanganat mit W., dem vorher 5—8% kaustische Soda zugesetzt war, zu einem dicken Brei umrührt. Letzteren bringt man hierauf in eine mit Siebboden versehene Retorte, die erwärmt und evakuiert wird. Nach Abstellung der Vakuumpumpe wird die Retorte stärker erhitzt und Luft unter den Siebboden gelassen. Die Masse bekommt hierdurch die erforderliche Porosität. (Patentbl. **15**. 318. DRP. 74 087. 8/1. 92.)

A. R. Scott, Parkhead, Grafschaft Lanark, Schottland, *Darstellung von Chlor.* Das Verf. betrifft die Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoffsäure mittels Salpeter- und Schwefelsäure und ist dadurch charakterisiert, dafs man die drei Säuren in ununterbrochenem Strome und in einer Richtung durch ein auf 105—125° erhitztes Kanalsystem fliefsen läfst. Die Salpetersäure wird derart eingelassen, dafs sie auf der Oberfläche der Schwefelsäure entlang fliefst, ohne sich mit dieser in erheblichem

Maſse zu mischen; sie kann auch in Dampfform zugelassen werden. Ebenso kann die Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen, und zwar zweckmäſsig getrockneten oder flüssigen Zustande zur Anwendung kommen; im letzteren Falle muſs die Menge Schwefelsäure entsprechend erhöht werden. In den Kanälen, die von den Säuren durchflossen werden, sind nicht ganz bis zum Boden reichende, derartig ausgebildete vertikale Querwände angeordnet, daſs die Gase abwechelnd über, bezw. unter diese Wände durch die Fl. hindurch ihren Weg nehmen müssen. Die aus den Kanälen abfliefsende Säure kann eventuell zur Trocknung des zur Verwendung kommenden Chlorwasserstoffgases benutzt werden. (Patentbl. **15**. 332. DRP. 73962. 27/7. 93.)

J. A. Reich, Wien, *Darstellung von Alkalisilikat.* Kieselfluoralkali, aus einem Alkalisalz mittels Kieselfluſssäure hergestellt, wird mit Kieselsäure (vorteilhaft mit geglühtem Quarzsand) in einer Retorte aus feuerfestem Thon heftig geglüht. Die Einw. vollzieht sich in zwei Phasen:

$$2Na_2SiF_6 + 3SiO_2 = 2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2 + SiF_4,$$
$$2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + SiF_4.$$

Das entweichende Fluorsilicium kann durch Einleiten in W. in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure umgewandelt werden. Das Alkalisilikat dient eventuell zur Herstellung von kohlensaurem Alkali. (Patentbl. **15**. 294. DRP. 73641. 14/2. 93.)

J. A. Reich, Wien, *Darstellung von Alkalisilikat.* An Stelle von Kieselfluoralkali im Hauptpatente wird nach vorliegendem Verf. Fluoralkali oder Borfluoralkali mit Kieselsäure geglüht. Analog wie im Hauptverfahren verläuft auch hier der Umsetzungsprozeſs in zwei Phasen:

1. Für Borfluoralkali:

$$4NaBF_4 + 3SiO_2 = 2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2 + 4BF_3,$$
$$2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + SiF_4;$$

2. Für Fluoralkali:

$$4NaF + 3SiO_2 = 2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2,$$
$$2Na_2F_2SiO_3 + SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + SiF_4.$$

Die entweichenden Gase, Siliciumfluorid und Borfluorid, werden in W. geleitet. (Patentbl. **15**. 294. DRP. 73949. 11/3. 93.; Zus.-Pat. zu 73641. 14/2. 93. — Siehe vorstehend).

A. Buisine, Lille, Nord-Frankreich, *Darstellung von Schwefel aus Schwefelkiesen unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Eisenoxydul.* Das Verf. kennzeichnet sich dadurch, daſs die an der Luft nur unvollkommen gerösteten Pyrite (FeS_2) mit konz. heiſser Schwefelsäure (60° B.) behandelt werden. Bei der Erhitzung auf etwa 100° tritt eine ziemlich heftige Rk. ein, unter Entweichen von Wasserdampf mit Spuren von Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, welche in einem Waschapparat zurückgehalten werden. Durch Auslaugen des Reaktionsproduktes mit heiſsem W. erhält man eine Lsg. von schwefelsaurem Eisenoxydul u. im Rückstande fast den gesamten Schwefel in ungebundenem Zustande, der entweder durch Schmelzen oder durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff abgeschieden wird. Die Einw. der Schwefelsäure auf den unvollkommen gerösteten und dann hauptsächlich aus Eisenoxyd, Eineinhalbfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefeleisen bestehenden Pyrit verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$Fe_2O_3 + 3SO_4H_2 = 3Fe_2.(SO_4) + 3H_2O,$$
$$Fe_2S_2 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2H_2S + S,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff reduziert aber das schwefelsaure Eisenoxyd:

$$(SO_4).3Fe_2 + H_2S = 2FeSO_4 + S + H_2SO_4;$$

ist dabei Überschuſs an Schwefelwasserstoff vorhanden, so zers. sich derselbe durch die Schwefelsäure:

$$3H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O.$$

Es sind also die Produkte des Prozesses einzig und allein Schwefel u. schwefelsaures Eisenoxydul. (Patentbl. **15**. 233. DRP. 73222. 16/8. 93.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Mai 1894.

Chemisches Central-Blatt.

94 Band I. Nr. 25. 20. Juni.

Apparate.

M. Hönig, *Extraktionsapparat für Flüssigkeiten.* Der von KIJANOWSKY (S. 117) riebene, von KURBATOW angegebene Extraktionsapparat entspricht in allen Teilen u dem Apparat, welchen der Vf. und G. SPITZ schon früher (Z. angew. Ch. 1891. beschrieben haben. — Derselbe hat sich für die *Bestimmung des Fettgehaltes Milch* als ungeeignet erwiesen. (Chem.-Ztg. **18**. 729.) ARENDT.

Henry Louis, *Notiz über ein verbessertes Pyknometer.* Des Vfs. Apparat hat aufgeschliffene Kappe, um die Verdunstung während der Wägung zu vermeiden, die Kapillare ist mit Teilstrichen versehen, so dafs für verschieden hohen Stand Fl. in der Kapillare eine Korrektion geschaffen werden kann. Wodurch sich Pyknometer von den längst bekannten mit diesen Vorrichtungen versehenen araten unterscheidet, ist nicht zu erkennen. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 322—23. don Section. [2/4.*].) BODLÄNDER.

Barillé, *Elektrisches Ankündigungsthermometer für Trockenschränke.* Nach Vf. die automatisch wirkenden Thermoregulatoren in ihrer Wirkung unsicher. Das Vf. konstruierte Thermometer ist ein Quecksilberthermometer, welches, wie die 111 S. 1106 zeigt, innerhalb des Kapillarrohres einen Platindraht *kh* trägt. Dieser beweglich, rollt sich bei *h* zu einer Spirale zusammen, welche mit dem Index *gh* verbunden ist. Letzterer, aus Stahl, läfst sich durch einen Magnet in jeden ebigen Abstand von dem Quecksilber bringen, und entfernt oder nähert auf diese ise auch den Platindraht *kh* dem Quecksilberfaden, über dem sich noch o-Toluidin vermittelnde Fl. befindet. Der Schlufs des Stromes wird durch einen zweiten tindraht *ab*, welcher in das Quecksilbergefäfs eingeschmolzen ist, vermittelt. (J. rm. Chim. [5.] **29**. 367—69.) PROSKAUER.

A. Lidow, *Eine Gaspipette einfacher Konstruktion.* Die Pipette (Fig. 112) besteht dem Glasgefäfs mit flachem Boden *A* von etwa 400 ccm Inhalt, in dem sich der gekehrte Trichter *B* von etwa 150 ccm Inhalt befindet; dieser ist in seinem oberen le kugelförmig erweitert u. läuft dann in die Kapillare *D* aus, die bei *M* markiert ein dickwandiger Kautschukschlauch mit MOHR'schem Quetschhahn schliefst das stem. Um die Fl. aus *A* besser eintreten zu lassen, ist der Trichter an seinem Rande hrfach 2—3 mm tief gekerbt und behufs gröfserer Stabilität bei *L* mit einem tallring von etwa 10 g beschwert. Zur Vergröfserung der inneren Oberfläche ist Trichter mit Glaswolle oder langfaserigem Asbest ausgefüllt, welcher vor dem brauch durch mehrmaliges Ansaugen mit der Absorptionsflüssigkeit durchtränkt rd. Letztere ist in *A* durch eine Ölschicht gegen die äufsere Luft abgeschlossen. chdem durch eine gebogene Kapillare der Trichter mittels Kautschuks mit der sbürette in Verb. gesetzt ist, läfst man ein abgelesenes Gasvolum eintreten u. führt rch Heben u. Senken des Trichters die Absorption schnell zu Ende. Als weiterer orzug beistehend abgebildeten Apparates wird erwähnt, dafs bei Anwendung eines nnwandigen Glasgefäfses *A* die Absorption auf dem Wasserbade, also bei erhöhter mperatur vorgenommen werden kann. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **26**. 37—39. /2.*] [2/12. 93.] Charkow. Chem. Lab. des Technolog. Inst.) WIHTOL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Löwenherz, *Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid. (Mit 9 Textfiguren.)* Es wurden die Kombinationen untersucht, die sich aus Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat bei Ggw. von W. realisieren lassen; es sind dies nicht nur die an diesen Salzen, sowie die an Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid gesättigten Lsgg., sondern es tritt

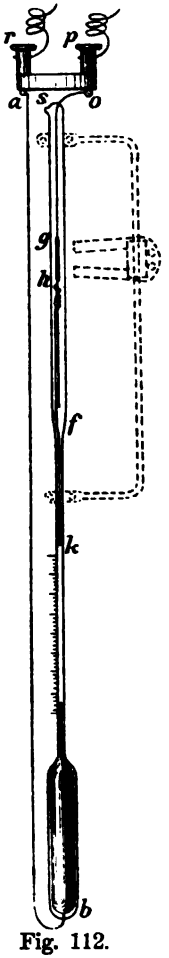


Fig. 112.

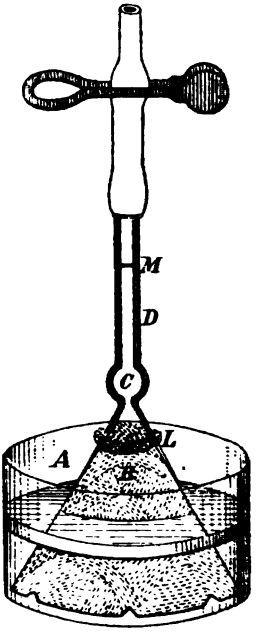


Fig. 113.

als weitere Komplikation die Bildung der Doppelsalze *Schönit* [$MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$] und *Carnallit* ($MgKCl_3 + 6H_2O$), sowie der Umstand auf, daſs das Magnesiumsulfat nicht nur als Heptahydrat, sondern unter gewissen Umständen auch als Hexahydrat auftreten kann. Die Unters. wurde dementsprechend sehr kompliziert, die Zahl der verschiedenen Löslichkeitskurven sehr groſs. Vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel ist nur vorhanden, wenn drei feste Körper mit der Lsg. in Berührung sind; die hier möglichen Löslichkeitskurven sind durch folgende fünf Fälle gegeben:

1. Schönit, $K_2SO_4.KCl$,
2. Schönit, $MgSO_4 + 7H_2O.KCl$,
3. $MgSO_4 + 7H_2O, MgSO_4 + 6H_2O, KCl$,
4. $MgSO_4 + 6H_2O, KCl$, Carnallit,
5. $MgSO_4 + 6H_2O, MgCl_2 + 6H_2O$, Carnallit.

Ein Überblick ist nur durch graphische Darstellungen möglich, betreffs deren auf die zahlreichen Kurvenzeichnungen des Originals verwiesen werden muſs. Die Richtigkeit der Folgerungen, die aus den Löslichkeitskurven zu ziehen sind, kontrollierte Vf. in einigen Fällen durch Krystallisationsversuche. Hieraus erhellt gleichzeitig die allgemeine Bedeutung, die ein derartiges planmäſsiges Studium auch für die Praxis haben kann; es ist möglich, vorherzusehen, welche Salze bei gegebener Zus. der Lsg. zuerst ausfallen werden.

Das System $MgSO_4 + 7H_2O$, Schönit, KCl besitzt bei 29,8° eine Umwandlungstemperatur, bei der sich das Heptahydrat in das Hexahydrat umwandelt, wie dilatometrisch nachzuweisen war. Unterhalb dieser Temperatur muſs also, wie vorherzusehen war und sich auch experimentell mit Hilfe des Differenzialtensimeters bestätigen lieſs, das Heptahydrat eine kleinere, oberhalb eine gröſsere Dampfspannung besitzen, als die an Magnesiumsulfat, Schönit und Chlorkalium gesättigte Lsg. (Z. physik. Chem. **13**. 459—91. 6/4. Lab. Amsterdam.) NERNST.

A. Hantzsch, *Die Geschwindigkeit des Überganges von Aldoximen in Säurenitrile.* Bekanntlich zerfallen von den beiden Reihen der stereoisomeren Aldoxime (Anti- und Synaldoxime):

nur die letzteren (Synaldoxime) in Form ihrer Acetate bei Einw. von Alkalicarbonat in Essigsäure und Säurenitril; es ist nun von Interesse, diesen Vorgang quantitativ zu verfolgen und nach einer Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Natur des Radikales R zu suchen. Es ergab sich nun bei näherer Unters., daſs bereits W. als katalytisch wirkende Substanz den Zerfall beschleunigt; während die Aldoximacetate über Phosphorpentoxyd oder in absolutem A. gelöst, durchaus stabil sind, geht der Zerfall in wss. A. mit gut meſsbarer Geschwindigkeit vor sich. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$\frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-X} = \text{konst.}$$

durchaus entsprechend; um eine störende Einw. der gebildeten Essigsäure auf den A. (Esterbildung) zu vermeiden, wurde eine geringe Menge Natriumacetat zugesetzt, wodurch jene infolge Rückganges der elektrolytischen Dissociation inaktiviert wurde. Der Fortschritt der Rk. wurde titrimetrisch mit Barytlsg. verfolgt. Folgende sind die für die Geschwindigkeitskonstanten bei 25° erhaltenen Werte der untersuchten Aldoximacetate:

1. Metanitroderivat	$C = 0{,}000\,128$	7. Benzaldehydderivat	$C = 0{,}000\,552$
2. Parachlorderivat	$C = 0{,}000\,371$	8. p-Äthoxylderivat	$C = 0{,}000\,564$
3. Thiophenderivat	$C = 0{,}000\,408$	9. p-Bromderivat	$C = 0{,}000\,619$
4. Anisderivat	$C = 0{,}000\,410$	10. p-Jodderivat	$C = 0{,}000\,696$
5. Piperonalderivat	$C = 0{,}000\,474$	11. p-Cyanderivat	$C = 0{,}000\,8$ (?)
6. p-Methylderiat	$C = 0{,}000\,475$	12. p-Nitroderivat	$C < 0{,}000\,8$

Die Geschwindigkeit des spontanen Zerfalles der Acetate in Essigsäure u. Säurenitril ist danach für die verschiedensten substituierten Benzaldoxime, wie für das

Benzaldoxim selbst, von derselben Gröfsenordnung; die zersetzlichsten Oxime, das p-Nitro- und p-Cyansubstitutionsprodukt, zersetzen sich immerhin unter gleichen Bedingungen, nur etwa sechsmal rascher, als das beständigste, das m-Nitrosubstitutionsprodukt. Bereits diese Zusammenstellung läfst aber erkennen, dafs die Erwartung mit welcher diese Verss. begonnen wurden, nämlich aus den Zerfallsgeschwindigkeiten eine einigermafsen einfache Beziehung zu der Konstitution der betreffenden Körper herzuleiten, so gut wie völlig getäuscht worden ist. „Man könnte eher umgekehrt euphemistisch sagen, dafs die erhaltenen Resultate gerade durch den Mangel eines direkten Zusammenhanges zwischen der Natur der Substituenten und der Beständigkeit der dieselben enthaltenden Moleküle beachtenswert sind". So z. B. stellt sich das p-Methylderivat trotz der Verschiedenheit zwischen Methyl und Halogen mit seinem Werte (0,000 479) zwischen Chlor- und Bromkörper; die Werte für die doch recht verschiedenen Aldoxime: Anisaldoxim (0,000 411) u. Thiophenaldoxim (0,000 408), sowie für p-Tolylaldoxim (0,000 475) und Piperonaldoxim (0,000 474) sind nahezu gleich; wird im Benzaldoximacetat Chlor eingesetzt, so wird die Konstante kleiner, substituiert man Brom und Jod, so wird sie gröfser; sie fällt auf $^4/_5$ des Wertes, wenn für Wasserstoff Methoxyl (HC_2O) eingesetzt wird, wird aber sogar noch etwas gröfser, als die des Benzaldoxims, wenn man Äthoxyl (C_2H_5O) einfügt, etc. Nach alledem ist es selbstverständlich, dafs eine Parallele irgend welcher Art zwischen dem Einfluſs der Radikale auf den Verlauf dieser intramolekularen Zersetzung der aromatischen Aldehydderivate und auf die Affinitätskonstanten der aromatischen Säuren nicht gezogen werden kann. (Z. physik. Chem. **13**. 509—30. 6/4. Lab. Würzburg.) NERNST.

A. A. Jakovkin, *Über die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung.* Vf. untersuchte die Verteilung von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und wss. Kaliumjodid und wandte (wie bereits von ROLOFF, S. 756 für den analogen Fall des Broms geschehen! D. Ref.) auf die Molekülgattung J_3 den Verteilungssatz an. Die Messungen bestätigen die Resultate ROLOFF's, dafs in Jodjodkaliumlsgg. Kaliumtrijodid gelöst ist, welches zum geringen Teil in Jodkalium u. freies Jod dissociiert ist. (Z. physik. Chem. **13**. 539—42. 6/4. Moskau.) NERNST.

G. Tammann u. **W. Hirschberg**, *Über die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.* Die Messungen wurden mit Hilfe eines Dilatometers von ca. 2 ccm Inhalt ausgeführt; die für die reinen Lösungsmittel erhaltenen Zahlen stimmen gut mit denen von PIERRE überein. Die erhaltenen Resultate wurden nach der Theorie TAMMANN's (S. 988) berechnet, wobei sich im Sinne derselben ergab, dafs die Isobaren der Lsgg. mit denen des reines Lösungsmittels zusammenfallen, wenn man sich letzteres unter einem höheren Druck Δk befindlich denkt. Die Δk-Werte waren für Lsgg. der gleichen Substanz in einem gegebenen Lösungsmittel dem Molekulargehalt m nahe proportional. Verglichen mit wss. Lsgg. sind die $\frac{\Delta k}{m}$-Werte erheblich niedriger; sie liegen bei alkoh. Lösungen zwischen 1—25, bei Ä. zwischen 3—8; bei weitem die höchsten Werte findet man bei wss. Lsgg. von Elektrolyten. (Z. physik. Chem. **13**. 543—49. 6/5.] NERNST.

A. de Hemptinne, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester. (Mit einer Textfigur.)* Vf. hat die Verseifungsgeschwindigkeit einer Anzahl Ester durch Säuren (Wasserstoffionen) mit der durch Basen (Hydroxylionen) verglichen, wobei sich herausstellte, dafs kein von der Natur des Esters unabhängiges Verhältnis beider Wirkungen existiert; während erstere nämlich mit dem Molekulargewicht des Esters zunimmt, verringert sich die zweite.

Sodann wurde die Frage geprüft, ob Säuren auch in gasförmigen Systemen eine katalytische Wirkung ausüben; es zeigte sich in der That, dafs Dampf von Äthyl-

acetat bei 210° bei Ggw. von Salzs. schneller durch Wasserdampf zersetzt wurde als ohne sie. Es ist die Frage aufzuwerfen, ob diese katalytische Wirkung durch Ggw. freier Ionen bedingt ist, wie es bei wss. Lsg. der Fall ist. (Z. physik. Chem. **13**. 561—69. 6/4. Amsterdam.) NERNST.

K. Wesendonck, *Einige Versuche über das Verhalten der Kohlensäure bei der kritischen Temperatur.* Glasröhren, die mit flüssiger Kohlensäure gefüllt waren, wurden lange Zeit auf gleichen in der Nähe des kritischen Punktes gelegenen Temperaturen erhalten. Es zeigten sich bei Temperaturen oberhalb derjenigen, bei welcher der Meniskus verschwindet, Brechungserscheinungen in der Nähe der Stelle des verschwundenen Meniskus, die auf den Mangel vollkommener Homogenität hindeuteten. Bei höherer Temperatur verschwanden auch die letzten Reste der Inhomogenität, und bei der Abkühlung traten sie wieder eher, d. h. bei höherer Temperatur, ein als der Meniskus. Diese Erscheinungen waren nicht vorübergehend, sondern erhielten sich stundenlang, wenn für Konstanz der Temperatur gesorgt wurde. Wurde die vertikal gestellte Röhre wiederholt um eine horizontale Axe gedreht, so trat unterhalb der Temperatur des verschwindenden Meniskus eine Trübung des ganzen Röhreninhaltes ein, ohne daſs eine erneute Bildung einer unteren flüssigen und oberen gasförmigen Schicht auch nach längerem ruhigen Verweilen der Röhre unterhalb 31° erreicht wurde. Andererseits wird der anscheinend homogene Röhreninhalt oberhalb der kritischen Temperatur nach wiederholten Umdrehungen gleichmäſsig blau, u. erst von etwa 31,7° an vergeht die blaue Färbung. Aber auch noch bei 32° zeigte sich beim Umdrehen der anscheinend ganz klaren homogenen Röhre eine perlende Bewegung im Inneren der Röhre, die sich nach einiger Zeit beruhigt, dann unmerklich wird und bei erneuter Umdrehung wieder, aber schwächer, auftritt und allmählich verschwindet. Der Vff. faſst nach diesen Beobachtungen die bisher als kritische angenommene Temperatur als solche auf, bei der nicht Homogenität eintritt, sondern nur die Materie die Fähigkeit verliert, sich als zusammenhängende, durch einen Meniskus begrenzte flüssige M. auszuscheiden. Einen gewissen Zusammenhang bewahrt die Fl. noch über den kritischen Punkt hinaus, wenn sie in Ruhe bleibt. Die Homogenität der Masse tritt erst ziemlich weit oberhalb der kritischen Temperatur auf. (Naturw. Rundsch. **9**. 209—12. Berlin. 28/4.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Über endotherme Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft. Zweite Abhandlung. Umwandlung von Energie durch gleitenden Druck.* (Philos. Mag. [5.] **37**. 31—38. — C. **94**. I. 715.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie. (Dritte Abhandlung.) Einwirkung von gleitendem Druck.* (Forts. von S. 715). Wägbare Mengen auch anderer Substanzen, als Quecksilberchlorid, lieſsen sich durch Reiben in Porzellan- oder Achatreibschalen unter Aufnahme von Energie in andere Systeme überführen. So wurden 30,3 mg Silber durch 20 Minuten langes Reiben von *Silberoxyd* in einer Porzellanreibschale reduziert, während nach gleicher Zeit in einer Achatreibschale, in welcher die Reibung geringer war, nur 4,8 mg Silber abgeschieden wurden. *Quecksilberoxyd* wurde in Oxydul u. eine Spur metallischen Quecksilbers verwandelt; da 32,9 mg Quecksilberoxyd reduziert worden waren, so sind 322 Grammmeter an mechanischer Kraft in chemische Energie übergeführt worden. *Eisenammonalaun* wurde teilweise zu Ferrosalz reduziert, *Cuprichlorid* wurde nicht verändert. Aus *Chlornatriumgoldchlorid* wurden 2,7 mg Au nach 20—25 Minuten langem Reiben abgeschieden, aus *Silbercarbonat* 8,3 mg Silber, aus Silbersulfit 6,9 mg Silber. Von exothermen Reduktionen wurden die von Goldoxyd zu Gold und von Kaliumpermanganat zu MnO_2 durch gleitenden Druck bewirkt. (Es ist in der Arbeit nicht angegeben, durch welche Hilfsmittel Staub und andere organische Substanz von den durch endotherme Rkk. sich zersetzenden Stoffen ferngehalten wurden; wenn die

untersuchten, leicht reduzierbaren Stoffe nur wenig organische Substanz enthielten, so wären die Reduktionen nicht mehr endotherm, sondern exotherm, und eine Umwandlung mechanischer in chemische Energie wäre nicht bewiesen. Ref.) (Philos. Mag. [5.] **37**. 470—75. Mai.) BODLÄNDER.

F. W. Clarke, *Bericht der Kommission über Atomgewichtsbestimmungen, die während des Jahres 1893 veröffentlicht worden sind.* (Chem. News **69**. 190. 196—97. 208—10. — C. **94**. I. 809.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin, *Die magnetischen Drehungen von halogenhaltigen Derivaten von Fettsäuren, von Essig- und Propionsäure, Phosgen und Äthylcarbonat.* Die von Essig- und Propionsäure bei verschiedenen Temperaturen angestellten Bestimmungen ergaben, dafs die Bildung von Molekülkomplexen, die nach den Angaben von RAMSAY und SHIELDS bei diesen Säuren eintritt, ihre Drehung nicht beeinflufst. Bei Vergleichung der Werte für Phosgen, Chlorameisensäureäthyläther und Kohlensäureäthyläther zeigt sich, dafs die beiden Chloratome im Phosgen zwei verschiedene Werte haben, und zwar hat das erste im Chlorameisensäureäther enthaltene Chloratom einen kleineren Wert; ebenso haben auch die beiden Äthoxylgruppen, welche das Chlor des Phosgens ersetzen, verschiedene Werte. Durch die Umwandlung in Äther wird die magnetische Molekulardrehung der substituierten Essigsäuren in anderer Weise geändert, als die der Essigsäure; die Werte für den Eintritt von Äthyl und Methyl nehmen mit der Anzahl der substituierenden Halogene zu, mit Ausnahme der Dibromessigsäure. Die Drehung der Essigsäure und ihrer Äther wird durch den Eintritt von Chloratomen in unregelmäfsiger Weise, durch den Eintritt von Bromatomen in regelmäfsiger Weise geändert. Jodessigsaureäthyläther giebt für Jod geringere Resultate, als Propyljodid. Die Drehung von α-Chlorpropionsäureäthyläther giebt für Chlor einen ähnlichen Wert, wie die von Dichloressigsäureäthyläther. Trichlormilchsäureäthyläther giebt einen mittleren Wert für Chlor, der etwas niedriger ist, als der aus dem Trichloressigsäureäthyläther berechnete. Die Messung an α-Brompropionsäure und Buttersäuren und deren Äthern geben die übliche Werte für die Glieder homologer Reihen, namentlich für CH_2-Gruppen und Bromatome. Bei den Säuren indessen sind die Werte für Brom anscheinend kleiner, als bei den Äthern, da die halogenhaltigen Säuren durch die Ätherbildung anscheinend mehr geändert werden, als die halogenfreien; es wird sodann der Unterschied im Verhalten der Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte besprochen.

In der Debatte gab ARMSTRONG der Vermutung Ausdruck, dafs der Unterschied im magnetischen Verhalten der chlor- und bromhaltigen Prodd. auf dieselbe Ursache zurückzuführen sei, wie der Unterschied in Betreff der Siedepunkte; wahrscheinlich fehlt es noch an einer richtigen Methode, die wahren magnetischen Konstanten zu berechnen. RODGER drückt dieselbe Ansicht aus. Es fehlt eine Formel, durch welche der Einfluſs der Temperatur auf die magnetische Drehung eliminiert oder in Rechnung gezogen wird. PERKIN wendet das Verhältnis $\frac{\alpha \times \mathfrak{M}}{d}$ als Ausdruck des magnetischen Drehungsvermögens an. Dieser Wert würde nur dann von der Temperatur unabhängig sein, wenn $\frac{\alpha}{d}$ von der Temperatur unabhängig wäre; ebensowenig ist der von GUYE vorgeschlagene Wert $\alpha \sqrt[3]{\frac{\mathfrak{M}}{d}}$ von der Temperatur unabhängig. PERKIN erwidert, dafs der Einfluſs der Temperatur auf die Drehung bei aliphatischen Verbb. gering ist. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 224—25. 11/5.) BODLÄNDER.

H. Le Chatelier, *Über die Schmelzbarkeit von Salzgemischen* (vgl. S. 546 u. 668). Vf. hat die Schmelztemperaturen der Gemische von Salzen studiert, welche

miteinander Doppelsalze bilden. Solche Gemische entsprechen den wss. Lsgg. hydratbildender Salze und sind ihnen vergleichbar. Die Resultate, welche bei den Verss. mit Kaliumcarbonat und Lithiumcarbonat einerseits und mit Natriumborat und Natriumphosphat andererseits erhalten wurden, sind wie früher, in Kurven graphisch dargestellt. (C. r. **118**. 800—4. [9/4.*].) MEYER.

Physiologische Chemie.

Hans Trog, *Studien über den Perubalsam u. seine Entstehung; Untersuchungen über die Sekrete* (mitgeteilt von A. TSCHIRCH) (Forts. zu S. 690). Im flüssigen Teile des Perubalsams finden sich aufser dem Cinnameïn (Benzoësäurebenzylester u. Zimmtsäurebenzylester) freie Zimmtsäure u. Vanillin. Das Harz ist ein Ester, bei dessen Verseifung neben Zimmtsäure und Benzoësäure auch ein gerbstoffartiger Harzalkohol, der *Peruresinotannol*, $C_{18}H_{20}O_5$, entsteht. Dieser A. l. sich in konz. H_2SO_4 mit tief brauner Farbe, in konz. HCl glänzend schwarz, wie das Eichenphlobaphen. Fe_2Cl_6 ruft in der alkoh. Lsg. einen rotbraunen Nd. hervor. Das *Peruresinotannolkalium*, $C_{18}H_{19}KO_5$, bildet sich bei der Einw. von alkoh. Kalilsg.; durch Acetylierung der Verb. $C_{18}H_{19}O_5.C_2H_3O$ wird die Gerbstoffnatur maskiert. Vf. stellte ferner das Benzoylderivat dar und suchte synthetisch wieder zum Cinnamylderivat zu gelangen. Konz. HNO_3 oxydiert das Peruresinotannol zu Oxalsäure, schwächere Salpetersäure zu Pikrinsäure, Brom liefert stark bromhaltige Derivate.

Die Rinde älterer Zweige enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares Harz, alle aber nur in sehr geringer Menge. Die Rinde älterer Zweige besitzt keine Sekretbehälter, die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden mit derselben abgeworfen. Der Perubalsam ist, wie die Benzoë, ein pathologisches Prod. (Arch. der Pharm. **232**. 91—98. 31/3. Pharm. Inst. Bern.) PROSKAUER.

Emil Gotschlich, *Die Säurebildung und der Stoffumsatz im quergestreiften Muskel.* Vf. behandelt die Beziehungen der Säurebildung des gereizten Muskels zur Reizgröfse und die Abhängigkeit der Säurebildung von mechanischen Bedingungen. (PFLÜGER's Arch. **56**. 355—88. 1/5. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

N. Tschistowitsch, *Hämatologische Notizen.* I. *Zur Frage über die Leukolyse.* Die Einführung von Peptonen, Albumosen, bakteriellen Proteïnen u. vielen anderen Substanzen in das Blut von Tieren bringt in der ersten Zeit eine bedeutende Abnahme der Leukocytenzahl im Blute hervor, nach welcher Leukocytose eintritt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch, wenn man die Substanzen in anderer Weise, z. B. subkutan oder intraperitoneal, einführt. Die Erklärungen für diese Erscheinungen gehen bei den Autoren auseinander; LOEWIT bezeichnet sie als „Leukolyse". Vf. untersuchte, ob die obengenannten Stoffe eine zerstörende Wirkung auf die Leukocyten des Menschen- u. Tierblutes ausüben. Weder durch direkte Beobachtung im hängenden Tropfen u. Mk., noch durch Zählung der Leukocyten, die auf Peptonen, Albumosen, Tuberkulin, Bouillonkulturen von Staphylococcus pyog. aureus, Mikrococc. prodigios., peptonisierter Bouillon, in welcher FRÄNKEL'sche Diplokokken lebten u. dgl. m., liefs sich die Zerstörung der Kaninchen- und Menschenleukocyten unter der Einw. dieser Substanzen konstatieren.

II. *Über die morphologischen Veränderungen des Blutes bei einer Frau mit entfernter Milz.* Die Leukocytenzahl des Blutes dieser Frau, verglichen mit derjenigen des normalen Blutes, war eine sehr grofse; die Vermehrung hing hauptsächlich von den hohen Zahlen der Lymphocyten ab und später auch von den polynuclearen Leukocyten. Die Quantität der Eosinophilen war auch mitunter ziemlich grofs, die-

jenige der monokularen schwankte in ziemlich bedeutenden Grenzen. Vf. macht noch Mitteilung über beobachtete Änderungen der Formelemente. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **32**. 241—44. 257—61. 273—77. Akad. Med. Klin. Petersburg.) PROSKAUER.

Heinrich Schwiening, *Über fermentative Prozesse in den Organen. Weitere Versuche über Autodigestion der Organe.* Die Verss. begannen mit der Wiederholung der SALKOWSKI'schen Unterss. (**89**. I. 591. 613; II. 259; **90**. II. 524) unter Berücksichtigung einzelner besonderer Fragen, welche SALKOWSKI schon am Schlusse seiner Arbeit über die Autodigestion der Organe angeregt hatte. Es handelte sich in erster Linie darum, ob dabei, also beim Stehenlassen der Organe mit Chloroformwasser, Milchsäure gebildet wird. Hierbei konnte festgestellt werden, dafs selbst in den möglichst schnell verarbeiteten Muskeln Milchsäure vorhanden war, in welchem Falle SALKOWSKI sie bei seinen vorläufigen Verss. nicht nachwies. Jedoch war diese Säure in den mit Chloroformwasser digerierten Muskeln nicht reichlicher angetroffen worden, als in den sofort verarbeiteten; daraus folgt, dafs sie nicht durch ein Enzym gebildet wird. Wurden die Muskeln vor der Bearbeitung 48 Stunden lang stehen gelassen, so war die Milchsäure darin entschieden vermehrt; hier mufs also ihre Abscheidung eine Funktion des lebenden Protoplasmas sein. Der in den Muskeln gebildete Zucker ist (durch die Darst. des Glucosazons) als Dextrose anzusehen.

Im Auszuge von 700 g Kaninchenmuskeln, welche ein Jahr lang mit der zehnfachen Menge Chloroformwasser angesetzt, darauf noch 24 Stunden lang digeriert worden waren, fanden sich 2,07 g Leucin und 0,248 g Tyrosin, aber kein Pepton und keine Albumose. Es unterscheidet sich also die Autodigestion von der Eiweifsverdauung, bezw. Eiweifsspaltung durch Säuren u. Alkalien, sowie durch Fäulnisbakterien. Bei der Autodigestion waren 12,9% des vorhandenen Stickstoffes in Lsg. gegangen, während bei der gleichen Behandlung frischer Muskeln ($^3/_4$-stünd. Digerieren mit W., Kolieren, Kochen und Filtrieren) nur 8,3% des Stickstoffes gel. waren.

Die Digestionsversuche von Kaninchenleber bestätigten dem Vf. die Angaben SALKOWSKI's, denn die Lsgg. der mit Chloroformwasser digerierten Leber enthielten nur Zucker u. kein Glykogen, wogegen die Auszüge der zuerst gekochten u. darauf mit Chloroformwasser digerierten Leber Glykogen und nur Spuren von Zucker besafsen; letztere waren wahrscheinlich in der Leber präformiert vorhanden. In Ä. l. Säuren und flüchtige Fettsäuren konnten nicht konstatiert werden. In dem aus der glykogenhaltigen Leber gewonnenen, eingedampften und mit Chlf. konservierten Auszuge nahm auffallenderweise bei Zimmertemperatur der Zuckergehalt zu. Es stimmen diese Resultate mit denjenigen von ABELES (**76**. 439), sowie von SEEGEN und KRATSCHMER (**77**. 678; **80**. 600; **84**. 379) überein, wonach in der gekochten Leber beim Aufbewahren ohne jeden weiteren Zusatz sich immer wieder von neuem Zucker bildet, was auf die den Eiweifskörpern zukommende Fähigkeit zurückgeführt wird, beim Stehen mit Fl. ein diastatisches Ferment abzuscheiden. Nach dem Vf. beruht die Zuckerbildung wahrscheinlich auf der Einw. von Bakterien.

NEUMEISTER (Lehrb. physiol. Chem. 1893) führt die bei den Autodigestionen beobachteten Zerss. auf die Wirkung von geringen Mengen in den Organen vorhandener Enzyme zurück, aber nicht auf die selbständigen Fermente des Protoplasmas. Vf. hält diese Ansicht nicht für zutreffend, da sich bei den Autodigestionsversuchen nur Leucin und Tyrosin nachweisen liefs, dagegen nicht das bei der Trypsinverdauung stets vorkommende Pepton. Für diese Auffassung spreche die Analogie des Vorkommens von Fermenten in der Hefezelle und die Versuche von JAQUET, wonach die Organe selbständig oxydierende Fermente enthalten. (Diss. Berlin 1893.)

PROSKAUER.

A. Dastre, *Verdauung ohne Verdauungsfermente.* Nach dem Vf. können frische Eiweifssubstanzen (Fibrin, Albumin, Kaseïn) ohne Zusatz von Verdauungsfermenten

dieselben Umwandlungen erfahren, wie unter dem Einflusse des Magensaftes, wenn sie mit Salzlsgg. in aseptischer Gabe, wie 10—15%ige NaCl-Lsg., 1—2%ige NaF-Lsg., 10—15%ige NH_4Cl-Lsg., hinreichend lange in Berührung gelassen werden. Vf. hat namentlich das Fibrin in Ggw. von NaF und NaCl in dieser Beziehung untersucht. Das Fibrin wurde zunächst durch Waschen mit aseptischen Fll. und mit W. von allen l. Fermenten befreit und dann in die Salzlsg. vollkommen eingetaucht, die dasselbe als aseptische Flüssigkeit natürlich vor Mikroorganismen schützte. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Wirkung langsam vor sich, schneller bei 40° und im Lichte. Man sieht die Fragmente des Fibrins allmählich verschwinden. Es lassen sich dann zwei Globuline nachweisen, von denen das eine bei 75° koagulierbar ist. Später erscheinen Proteosen (Propeptone) in wachsender Menge u. endlich wirkliche Peptone. Der Vorgang verläuft also genau wie bei der Magenverdauung.

Diese Beobachtungen sind praktisch von weiter keinem Interesse. Aber sie können die Physiologen bei Unters. der Verdauung in Ggw. von aseptischen Salzlsgg. vor Irrtümern bewahren, da diese Lösungen auch ohne Zusatz von Magensaft oder Pankreas Propeptone und Peptone entstehen lassen können. In theoretischer Beziehung sind nur zwei Erklärungen möglich. Entweder werden diese Umwandlungen bewirkt durch den physischen Einfluſs der Salzlösungen auf die unbeständige Eiweiſssubstanz, oder sie werden bewirkt durch Spuren von l. Fermenten, die trotz aller Vorsichtsmaſsregeln sich nicht vermeiden lassen. In jedem Falle sind die Folgen beachtenswert, obwohl Vf. sich der ersten Erklärung anschlieſst. (C. r. **118**. 959 bis 962. [30/4.*].) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

H. Immendorff, *Die Stickstoffkonservierung im Stalldünger*. I. Durch welche Vorgänge werden im Stalldünger die bedeutenden Verluste an gebundenem Stickstoff veranlaſst? Gestützt auf eigene und die Verss. anderer hat J. KÖNIG in seinem bekannten Buche: „Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren," den Satz ausgesprochen, daſs bei dem Stallmiste die durch Verflüchtigung von Ammoniak entstehenden Verluste nur gering seien. Wenn demnach gröſsere oder geringere Mengen N bei der Fäulnis verloren gehen, so muſs dieses nach KÖNIG durch andere Ursachen, als durch Verflüchtigung von Ammoniak geschehen und kann nur durch Entbindung von freiem N erklärt werden. Vf. zeigt nun, daſs die Schluſsfolgerungen KÖNIG's auf unzutreffenden Voraussetzungen beruhen, und daſs man die Hauptursache für die Verluste an gebundenem N, die der Stallmist bei der gebräuchlichen Behandlung erleidet, in der Verflüchtigung von Ammoniak zu suchen hat, während die Bildung von elementarem N in nur ganz untergeordnetem Grade bei der Entstehung dieser Verluste beteiligt ist.

II. Wo und wann sind bei der gebräuchlichsten Art der Stallmistbehandlung die gröſsten Verluste an gebundenem Stickstoff zu befürchten? Zur Beantwortung dieser Frage stützt sich Vf. wesentlich mit auf die Arbeiten von MUNTZ und GIRARD (**93**. I. 270. 577), aus denen der für die Frage der Stallmistkonservierung hochwichtige Satz abzuleiten ist: „Die durch intensive Ammoniakgärung der flüssigen Exkremente hervorgerufene Verflüchtigung von Ammoniak erzeugt schon während eines kurzen Verweilens des Mistes im Stalle ganz gewaltige, bisher fast übersehene Stickstoffverluste". Vf. selbst ist auf Grund eigener Verss., die nicht mit Stallmist angestellt waren, fast genau zu denselben Schluſsfolgerungen gelangt, indem er in einer früheren Arbeit (**93**. II. 115) den Satz ausgesprochen hat: „Die Ammoniakbildung, wenigstens der energisch verlaufende Teil des

Vorganges, bei dem allein bedeutende Verluste durch Entweichen von Ammoniak zu befürchten sind, vollzieht sich aufserordentlich schnell, und es setzt die Gärung sehr bald nach der Entleerung der Auswurfsstoffe ein". Auch bei der Ankunft auf dem Düngerhaufen wird die Ammoniakgärung weiter verlaufen. Einer Gefahr, durch Verflüchtigung von dieser Verb. etwas zu verlieren, sind jedoch im wesentlichen nur die obersten Schichten ausgesetzt, die unteren werden bei einigermafsen fester Lagerung und Feuchthaltung kaum Ammoniak an die Atmosphäre abgeben.

Andererseits vollziehen sich an der Oberfläche des Düngerhaufens Nitrifikationsprozesse. In verschiedenen Fällen ist es dem Vf. möglich gewesen (ganz besonders beim Pferdedünger), nach einigen Tagen in den der Aufsenluft zugekehrten Massen der Dungstätten eine energische Bildung von salpetriger Säure nachzuweisen. Gelangt dieselbe durch Versinken in tiefere Schichten, oder kommt sie beim Überdecken mit frischen Düngermassen mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, so bildet sich salpetrigsaures Ammoniak, das bei der im Dunghaufen herrschenden Temperatur in Stickstoff und W. zerfällt. Auch ohne dafs sich Ammoniumnitrit bildet, wird sich unter solchen Umständen eine Reduktion der salpetrigen Säure vollziehen, bei der freier N gebildet wird.

III. Wie kann man im Stalle und auf der Dungstätte die Verluste möglicht einschränken? Vf. bringt in diesem Abschnitte eine ausführliche Besprechung der oben citierten Arbeit von MUNTZ u. GIRARD. Von chemischen Konservierungsmitteln haben dieselben nur Eisenvitriol und Gips berücksichtigt, deren Wirksamkeit nach diesen Autoren durch die bedeutende Alkalität des frischen Düngers der Pflanzenfresser sehr beeinträchtigt wird. Wegen der Anwesenheit von fixen Basen (doppeltkohlensaures Kali im Harn, ziemlich grofsen Mengen von kohlensaurem Kalk in den festen Exkrementen) müssen zu grofse Mengen chemischer Präparate Verwendung finden, so dafs der Nutzen, der durch ihre Anwendung erzielt wird, zum grofsen Teil wieder aufgehoben wird. Aber auch bei Verwendung von reichlichen Mengen ist der Gips kein vollkommenes Konservierungsmittel für den Stallmist, u. es werden sich Ammoniakverluste während der stürmischen Ammoniakgärung ergeben. Der Grund für diese ungünstige Erfahrung liegt darin, dafs der Gips auf den Gärungsverlauf nicht selbst einwirken kann, dafs er ferner sich viel zu langsam in wss. Fll. auflöst, um während eines kurzen Zeitraumes energisch in Aktion treten zu können.

Besser als Gips eignet sich der Superphosphatgips, wenn man denselben nach HOLDEFLEISS' Angaben verwendet (pro Tag und Stück Grofsvieh $1^1/_2$ Pfd. eines Superphosphatgipses, der bis zu 8% freie Phosphorsäure und bis zu 75% Gips enthält). Diese Menge wird sicher ausreichen, um während des allergröfsten Teils des Tages die Streu sauer zu erhalten, ferner wird durch diese Wirksamkeit der P_2O_5 dem Gips Zeit gegeben, in gröfster Menge in Lsg. zu gehen u. dann seinerseits bei der Neutralisation mitzuwirken. Durch diese Neutralisation der Harnbasen und das Ansäuern der Streu wird aber auch die Ammoniakgärung verzögert und kommt, wenn die Einstreu täglich wiederholt wird, überhaupt nicht in gefahrdrohender Weise zum Ausbruche. Es mufs allerdings zugegeben werden, dafs die starke Alkalität des Harns die Wirkung des Superphosphatgipses herabsetzen kann, und es ist daher dringend anzuraten, lieber etwas mehr als weniger von dem Zusatze zu verabreichen.

Das zweite in Deutschland viel benutzte Mittel ist der Kainit. Was die freie Säure vermag, nämlich eine Verzögerung der Ammoniakgärung zu bewirken, vermag auch das Salzgemenge, das man Kainit nennt. Es vermögen dies in gleicher Weise die anderen zu diesem Zweck in den Handel gebrachten Staßfurter Salze: Carnallit, Bergkieserit und Sylvinit. Andererseits ist jedoch zu berücksichtigen, dafs bei Anwendung des Kainits vielfach Schädigungen des Viehes beobachtet werden, die den Nutzen eines Einstreumittels leicht illusorisch machen können, und ferner hat man

zu beachten, dafs bei Anwendung von Kainit ein wenig verrotteter Dünger resultiert, der für manche Bodenarten recht gut sein kann, für andere aber, und zwar gerade die besten, gar nicht zu gebrauchen ist.

In einem Anhange kritisiert Vf. endlich noch eine von J. H. Vogel verfafste Broschüre, die von der Wirkung der gasförmigen Zersetzungsprodd. faulender organischer Substanzen auf die Phosphorsäure u. ihre Kalksalze handelt. (J. Landw. **42**. 69—124. 7/5.) Sachsse.

G. Tolomei, *Die Nitrifikation in Mauern.* Die Nitrifikation in Mauern und Steinen wird ebenfalls von einem Mikroorganismus bewirkt, der mit demselben in dem Boden identisch zu sein scheint. Eine schwach alkal. Rk. begünstigt die Entwicklung des Salpeterfermentes. Das Licht hat eine ungünstige Wirkung auf das Ferment, und zwar wird diese Wirkung von den chemischen Strahlen ausgeübt. Unter sonst gleichen Bedingungen findet die Nitrifikation in einem porösen Material viel rascher statt, als in kompaktem Material. Kleine Mengen von Ozon begünstigen die Nitrifikation, Temperaturschwankungen sind derselben ungünstig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. 1. 356—64. [1/4.*].) Sachsse.

George Thoms, *Zur Wertschätzung der Ackererden auf naturwissenschaftlich-statistischer Grundlage.* Aus den Ergebnissen von 284 Bodenanalysen, die im Interesse von 47 Landgütern des Dorpater Kreises von der landw.-chemischen Versuchsstation Riga ausgeführt wurden, lassen sich folgende Schlufsfolgerungen ziehen: 1. Der Phosphorsäuregehalt steht in ausgesprochener Beziehung zu der Bodenqualität, denn die Ackerkrumen der besten Böden zeigen im Durchschnitt höheren Gehalt an P_2O_5, als die Ackerkrumen der Mittelböden, und diese übertreffen die Ackerkrumen der schlechtesten Böden in demselben Sinne. 2. Auch die Untergrundsproben der besten Böden sind im Durchschnitte reicher an P_2O_5, als diejenigen der Mittelböden, und diese wiederum reicher an diesem Nährstoffe, als die Untergrundsproben der schlechtesten Böden. 3. Der Phosphorsäuregehalt der Untergrundsproben ist im Durchschnitte geringer, als derjenige der Ackerkrumen. Daraus folgt, dafs durch das im Dorpater Kreise herrschende Wirtschaftssystem in der Regel eine Anreicherung, keine Erschöpfung des Bodens an P_2O_5 stattgefunden hat. 4. Nicht nur hinsichtlich des P_2O_5-Gehaltes, sondern auch durch einen im Mittel höheren Stickstoff-, Kali- und Kalkgehalt übertreffen die besten Böden die mittelguten und diese die schlechtesten, die stärksten Unterschiede zeigt indes die Phosphorsäure. 5, Gleich den genannten Bodenbestandteilen steht auch die Krumentiefe in ausgesprochener Beziehung zur Bodenqualität. 6. Im Gegensatz zu den für die Verteilung der P_2O_5 und des N geltenden Verhältnissen haben sich die Untergrundsproben im Durchschnitte als reicher an Kali und Kalk gegenüber den zugehörigen Ackerkrumen erwiesen. 7. Die die physikalischen Eigenschaften (Kondensationsfähigkeit für Wasserdampf, Ammoniakabsorption, Wasserkapazität, Verhältnis von Sand und Thon) betreffenden Mittelzahlen weichen bei den besten, mittelguten u. schlechtesten Böden so wenig von einander ab, dafs sich aus den betreffenden analytischen Ergebnissen keine scharf ausgesprochenen Beziehungen zu den Fruchtbarkeitsverhältnissen ableiten lassen. — Die naturwissenschaftlich-statistische Methode gewährt somit Einblick in das Düngerbedürfnis der Ackererden und gestattet, die Fruchtbarkeit (Ertragsfähigkeit) und demnach auch den Taxwert in Frage kommender Ackererden, falls nicht gerade besonders ungünstige physikalische oder klimatische Verhältnisse vorliegen, mit hoher Wahrscheinlichkeit zu ermitteln. (J. Landw. **42**. 1—31. 7/5.) Sachsse.

L. Grandeau, *Einige neue Futtermittel.* Die aufserordentliche Trockenheit der Jahre 1892 u. 1893 hat den Vf. veranlafst, verschiedene bisher wenig oder gar nicht zu Futterzwecken benutzte vegetabilische Produkte zu untersuchen. Es sind dies

I. Blätter vom Erdbeerbaum (Arbutus unedo u. laurifolia) u. II. von Cactus opuntia, beide in Korsika sehr verbreitet. Für Futterzwecke empfiehlt dann Vf., ein Gemisch anzuwenden, das aus 100 kg Erdbeerbaumblättern und 25 kg Kaktusblättern besteht und die Zus. III. hat. Auffallend ist der hohe Gehalt an W. der lufttrocknen Kaktusblätter. IV. Eingesäuertes Farnkraut (Polypodium Filix-mas), V. ein Grasprefsfutter, VI. Maisfutter (vom Korn befreite Maishülsen), VII. Schilf (Arundo phragmites), VIII. Reiskuchen, d. h. ein grobes Pulver von grüner Farbe und angenehmem Geruch, das mit dieser Bezeichnung zu relativ billigem Preise verkauft wird; zum Vergleiche folgt unter IX. die Analyse eines gewöhnlichen Reisfuttermehls.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Wasser	10,20	94,84	27,00	66,00	65,20	12,2	9,10	9,70	10,5
Proteïn	6,87	0,41	5,58	4,36	4,17	2,9	8,12	24,81	12,0
Fett	3,70		2,95	0,71	1,00	0,8	1,60	13,50	12,0
Rohfaser	12,60	4,75	11,16	15,32	8,67	36,9	28,95	13,95	10,0
N-freie	62,89		50,31	11,18	18,14	45,3	44,25	27,54	45,6
Asche	3,74		3,00	2,43	2,82	1,9	7,48	10,90	9,9

Die Maishülsen (VI.) nähern sich nach ihrem Nährstoffgehalte dem Stroh der verschiedenen Getreidearten. Am besten geeignet sind dieselben für Wiederkäuer, können jedoch auch an Pferde verfüttert werden. Als Futter für Rindvieh giebt man sie am besten zusammen mit Zuckerrüben, Kartoffeln oder Schlempe. Das Schilf müfste nach den unter VII. mitgeteilten Zahlen einen Nährwert besitzen, der dem eines guten Wiesenheues nahekommt. Vf. empfiehlt Fütterungsverss. zusammen mit wasserreichen Futtermitteln, wie Schlempe etc. (Journ. d'agriculture pratique 1893. II. 740—43; 1894. I. 83—85; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 310—12. Mai.)
Sachsse.

L. Gebek, *Kokosnufskuchen und Kokosnufsmehl.* Diese und die unten folgenden Unterss. von Pfister bilden Teile der grofsen Unters. über die Futtermittel des Handels, die auf Grund der Beschlüsse in Bernburg und Bremen von dem Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche veranlafst worden ist (vgl. **93**. II. 385). Die vorstehende Arbeit über Kokosnufskuchen und -mehl bringt zunächst allgemeine Mitteilungen über die Kokosnufs und die Beschreibung der Fabrikationsmethode der Kuchen. Hieran schliefst sich die Beschreibung des Kokosnufskuchens, bez. Mehles in makroskopischer und mikroskopischer Beziehung, ihrer chemischen Zus. und Verunreinigung, Mitteilungen über die Verdaulichkeit nach Fütterungs- und künstlichen Verdauungsversuchen und über die Einw. des Kokosnufskuchens, resp. Mehles auf die Mästung, Ertrag und Beschaffenheit der Milch, bez. Butter. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 427—40. 25/4.)
Sachsse.

Rudolf Pfister, *Öliefernde Kompositenfrüchte.* Als solche kommen in Betracht Helianthus, Guizotia und Madia, wovon die Sonnenblumen bereits durch Kosutany (S. 434) bearbeitet worden sind. Es bleiben somit I. *Nigerkuchen.* Die in Abessinien einheimische, aber auch in Indien und ganz Ostafrika kultivierte Stammpflanze ist Guizotia oleifera. Die Früchtchen enthalten 43% Rohfett und werden deshalb zur Ölbereitung benutzt. Die Rückstände kommen als Niger-Gingelli- der Ramtillkuchen in den Handel. Das Nigeröl ist nach Schädler von gelber Farbe und eigenem, nufsartigem Geruch und Geschmack, D_{15}. 0,9242. Das Öl besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure u. einer in die Leinölgruppe gehörigen Säure. Es dient den ärmeren Klassen Indiens als Speiseöl oder als Brennöl, Schmieröl und zur Seifenfabrikation. Vf. beschreibt den anatomischen Bau der Frucht. II. *Madiakuchen.* Die Stammpflanze ist die in Chile und Californien einheimische Madia sativa.

Das Madiaöl ist nach SCHÄDLER von dunkelgelber Farbe, von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch und mildem Geschmack, leicht ranzig werdend, D_{15}. 0,935. Es enthält aufser Palmitin-, Stearin- und Ölsäure eine der Ölsäure ähnliche Säure, die aber etwas trocknende Eigenschaften hat. Vf. macht Mitteilungen über den anatomischen Bau der Frucht. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 441—45. 25/4.) SACHSSE.

Rudolf Pfister, *Buchnufskuchen.* In dem Samen von Fagus silvatica kommt *Cholin* vor, wie von BÖHM nachgewiesen wurde. Mit dieser giftigen Substanz ist jedenfalls das *Fagin* früherer Autoren identisch. Aufser den Samen selbst soll namentlich die braune Schale das Gift enthalten. Vf. teilt auch hier Beobachtungen über den anatomischen Bau der Frucht mit. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 445—47. 25/4.) SACHSSE.

Rudolf Pfister, *Wallnufskuchen.* Vf. beschreibt den anatomischen Bau der Frucht. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 448—49. 25/4.) SACHSSE.

H. Weiske, *Die Verdaulichkeit des normalen und des auf 100° erhitzten Hafers.* Bekanntlich wird vielfach angenommen, dafs die Nahrungs- und Futtermittel durch Erhitzen auf höhere Temperatur infolge des hierbei stattfindenden Übergangs der Eiweifsstoffe aus dem l. in den unl. koagulierten Zustand an Verdaulichkeit und Nährwert verlieren. Um hierüber durch einen direkten Tierversuch zu entscheiden, stellte Vf. einen direkten Fütterungsversuch mit zwei ausgewachsenen männlichen Kaninchen desselben Wurfes an. Jedes Tier erhielt täglich 80 g lufttrockenen Hafers, jedoch mit dem Unterschiede, dafs der in der 1. Versuchsperiode an Kaninchen I verfütterte Hafer seine ursprüngliche normale Beschaffenheit besafs, während der an Kaninchen II verabreichte zuvor 24 Stunden lang bei 100° an trockener Luft und dann die gleiche Zeit bei der gleichen Temperatur in feuchter Luft aufbewahrt worden war, um auf diese Weise nicht nur Koagulation der l. Eiweifsstoffe, sondern auch Tötung der im Hafer ursprünglich vorhandenen Fermente, die nach HOFMEISTER eiweifsverdauend und zuckerbildend wirken, herbeizuführen. In der 2. Versuchsperiode wurde diese Fütterungsweise umgekehrt, so dafs also Kaninchen I, resp. II, das gleiche Futter erhielt, das vorher II, resp. I, erhalten hatte. Als Resultat ergab sich, dafs der auf 100° erhitzte Hafer ebenso hoch von den Versuchstieren verdaut wurde, wie der normale.

Da frühere Verss. des Vfs. ergeben hatten, dafs Cerealienkörner ohne jede Beigabe, besonders Hafer, anfangs zwar sehr gern, später aber mit einem gewissen Widerwillen gefressen werden, und dafs dieselben als alleiniges Futter zur Erzielung einer günstigen Körpergewichtszunahme auf die Dauer sich nicht eignen, so sollte jetzt durch weitere Fortsetzung der bisherigen Fütterungsweise (80 g Hafer) geprüft werden, ob nach längerer Verabreichung dieses Futters eine weitere Abnahme der Proteïnausnützung seitens der Tiere eintritt, wie sie sich in Periode 2 gegenüber Periode 1 bereits in geringem Mafse als höchstwahrscheinlich herausgestellt hatte. Ferner erschien es in Rücksicht auf frühere Beobachtungen, nach denen lang anhaltende Körnerfütterung ohne Beigabe eines Futters mit alkal. Asche auch andere nachteilige Wirkungen, namentlich auf die Knochen, ausübt, von Interesse, hier ebenfalls wieder am Schlusse des Vers. die Tiere auf ihre Knochenquantität und Qualität zu untersuchen.

In Summa nahm Kaninchen I 53 und II 56 Tage lang täglich 80 g Hafer auf, worauf Frefsunlust eintrat, und die Tiere getötet wurden. Trotz dieser reichlichen Fütterung hatte das Körpergewicht dieser beiden Tiere nicht zu-, sondern zuletzt sogar abgenommen, während zwei Kontrolltiere, die mit Heu unter Beigabe von wenig Hafer ernährt worden waren, eine sehr erhebliche Gewichtszunahme zeigten. Die Resultate bestätigten die bereits früher gemachten Beobachtungen, dafs der Hafer ohne jede Beigabe eines Futters mit alkal. reagierender Asche selbst bei reichlichem

Konsum die Körpergewichtszunahme und besonders die Entwicklung der Knochen beeinträchtigt.

Die chemische Zus. der Knochen liefs erkennen, dafs dieselben bei den ausschliefslich mit Hafer gefütterten Kaninchen reicher an organischer Substanz und ärmer an Mineralstoffen sind, als bei den normal ernährten Tieren. Der geringere Mineralstoffgehalt, den die Knochen der ausschliefslich mit Hafer gefütterten Tiere gegenüber den normal ernährten besitzen, ist in stärkerem Mafse durch den Verlust an Kalk, als an Phosphorsäure bedingt. Diese nachteiligen Wirkungen auf den Organismus, und ganz besonders auf die Knochen, werden aber nicht durch den Kalkmangel im Futter, sondern hauptsächlich durch die saure Beschaffenheit desselben, die durch die sauer reagierende Asche, sowie durch die im Organismus aus dem Schwefel der Eiweifsstoffe gebildete Schwefelsäure bedingt ist, hervorgerufen. Man kann annehmen, dafs jede anhaltende Verabreichung eines derartigen sauren Futters an Herbivoren ähnlich nachteilig wirkt, wie eine direkte Beigabe von Säure, resp. sauren Salzes. (Landw. Ver.-Stat. **43**. 457—75. 25/4. Breslau, Tierchem. Inst.) Sachsse.

L. Grünhut, *Über Sonnenblumenkuchenmehl.* Anschliefsend an die Mitteilung von R. Theodor (Chem.-Ztg. **18**. 531) dürfte die vollständige Analyse von Sonnenblumenkuchenmehl, wahrscheinlich russischer Provenienz, interessieren:

Feuchtigkeit	9,81%	Stickstofffreie Extraktstoffe	17,65%
Rohproteïn	35,46 „	Rohfaser	14,46 „
Rohfett	16,22 „	Kohlensäurefreie Asche	6,4 „

Die Tabellen von E. Wolf in Mentzel's und v. Lengerke's landwirtschaftlichem Kalender enthalten überdies die Zahlen über die mittlere Zus. u. Verdaulichkeit der Sonnenblumenkuchen. (Chem.-Ztg. **18**. 566. 18/4.) Mühlert.

J. Augustus Voelcker, *Das Vorkommen eines giftigen Leguminosensamens in indischen Erbsen.* Unter der Kollektivbezeichnung „*indische Erbsen*" werden nach England aus Indien Samen importiert, die hauptsächlich von Cicer arietinum, Cajanus indicus, Pisum sativum und Pisum arvense herrühren. Zuweilen finden sich unter diesen die Samen einer in Nordindien als Grünfutterpflanze angebauten Leguminose, des *Khesari* oder *Lathyrus sativus Linn.* Die Samen sind giftig und verursachen bei Pferden und Rindvieh Lähmung der Extremitäten. Vergiftungen an Tieren sind namentlich nach der Fütterung mit Kuchen beobachtet worden, die aus indischen Erbsen bereitet waren, u. in einzelnen Fällen konnte der Vf. den Nachweis führen, dafs Samen von Lathyrus sativus in den Kuchen enthalten waren. Die wichtigsten Unterscheidungsmittel der giftigen Samen von anderen Hülsenfrüchten sind ovale, abgeflachte Form, bunte marmorierte Farbe der Hülsen und eine dünne schwarze Linie, die den Rand der Frucht in etwa $^2/_3$ der Länge umzieht. Die Farbe ist gelbbraun bis schwarz, meist grau, die Gröfse die einer gewöhnlichen Erbse. Ob das Gift ein Alkaloid oder ein eiweifsartiger Körper ist, ist nicht festgestellt. Das Mehl läfst sich nicht von dem anderer Leguminosen analytisch unterscheiden, wenn nicht Teile der Hülse die Erkennung ermöglichen. Das Gift scheint durch Kochen zerstört oder verflüchtigt zu werden. (Analyst **19**. 102—7. Mai.) Bodländer.

J. Neumann, *Der Einfluſs des phosphorsauren und kohlensauren Kalkes auf die Körpergewichtszunahme.* Die zur Milch gereichten Mineralsalze, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk, werden vom Kalbe fast vollkommen verdaut. Der nicht zum Ansatz gelangte Teil der Phosphorsäure wird durch den Harn, der nicht im Körper verbleibende Kalk durch den Darm entfernt. Wird phosphorsaurer Kalk gereicht, so ist die Assimilation der beiden anorganischen Bestandteile, Kalk und Phosphorsäure, etwas gröfser, als in der Periode, in welcher das Versuchskalb allein Milch

erhält. Vorwiegend kommt von den beiden anorganischen Nährstoffen der Kalk zum Ansatz. Wird kohlensaurer Kalk gereicht, so läfst sich eine Vermehrung der Kalkassimilation feststellen. Die beiden Mineralsalze, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk, die zur Milch gereicht wurden, wirkten der Körpergewichtszunahme entgegen, dadurch, dafs der Stoffverbrauch durch dieselben vermehrt, der Stoffwechsel beschleunigt wurde. Der Bedarf an den beiden anorganischen Nährstoffen betrug für das $1^1/_2$—2 Monate alte Kalb rund 12 g CaO und 15 g P_2O_5. (J. Landw. **42**. 33 bis 67. 7/5. Göttingen. Landw. Vers.-Stat.) SACHSSE.

Gustav Kühn, *Arbeiten der kgl. landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern, Bericht erstattet im Auftrage des kgl. Ministeriums des Inneren von* **O. Kellner**. Als Nachfolger des verstorbenen Prof. KÜHN ist dem Vf. der Auftrag geworden, den wissenschaftlichen Nachlafs seines Vorgängers für die Veröffentlichung vorzubereiten. Er hat sich dieser Aufgabe mit einer Sorgfalt und mit einem Eifer gewidmet, welche die höchste Anerkennung der Fachgenossen verdient, namentlich, wenn man auch die verhältnismäfsig sehr kurze Zeit berücksichtigt, die zwischen der Stellung und der Vollendung der Aufgabe verflossen ist. Der Bericht zerfällt in folgende Einzelabhandlungen.

I. **Gustav Kühn, F. Gerver, E. Kisielinsky** und **A. Schmidt**, *Versuche über die Verdaulichkeit von frischen Biertrebern und Fleischmehl.*

II. **Gustav Kühn, F. Gerver, A. Thomas** und **R. Struve**, *Die Verdaulichkeit von Erdnufskuchen und Fleischmehl.* Die Verss. hatten zunächst den Zweck, Aufschlufs zu geben über die Verdaulichkeit der Erdnufskuchen, sollten aber noch weiter dazu dienen, die Verss. über Ausnutzung des Futterfleischmehles durch Verss. an neuen Tieren zu ergänzen.

III. **Gustav Kühn, A. Thomas** u. **O. Neubert**, *Die Verdaulichkeit der bei der Darstellung des ätherischen Kümmel- und Fenchelöles gewonnenen Rückstände.* Die von dem äther. Öle befreiten Kümmelsamen erwiesen sich von geringerer Verdaulichkeit, soweit dieselbe das Rohproteïn betrifft, als fast sämtliche bisher auf diese Eigenschaft geprüfte Cerealienkörper, Ölsämereien und Ölkuchen, das Fett wird dagegen zu einem sehr hohen Prozentsatze ausgenutzt. Die Fenchelsamen werden mit alleiniger Ausnahme des Fettes kaum besser verdaut als Wiesenheu mittlerer Güte, ja das Rohproteïn und die Rohfaser werden in bedeutend geringerem Umfange ausgenutzt als in dem genannten Rauhfutter.

IV. **Gustav Kühn, G. König** und **O. Böttcher**, *Die Verdaulichkeit der Roggenkleie und der getrockneten Biertreber.* Verglichen mit den in Möckern früher angestellten Verss. mit Weizenkleie stellten sich in der Verdaulichkeit beider Kleiensorten keine so erheblichen Unterschiede heraus, wie man nach den praktischen Erfahrungen, nach welchen der Roggenkleie eine gewisse Überlegenheit über die Weizenkleie zukommt, erwarten sollte. Die getrockneten Biertreber zeigen in ihrer Zus. und Verdaulichkeit gröfsere Schwankungen, als manche andere gewerbliche Abfälle.

V. **Gustav Kühn, B. Gerdes, G. Koch** und **E. Raab**, *Die Verdaulichkeit des Reisfuttermehles.* Die Verss. zeigen deutlich, in wie weiten Grenzen der Nährwert unter gleicher Marke im Handel auftretender Reisfuttermehle schwanken kann, und erklären gleichzeitig die gelegentlich in der Praxis beobachteten Mifserfolge mit diesem Futtermittel.

VI. **Gustav Kühn, A. Köhler, P. Mielcke** und **F. Pasche**, *Die Verdaulichkeit des Baumwollsaatmehles.* Ihrer Zus. und Verdaulichkeit nach gehören die aus geschälten Baumwollsamen hergestellten Mehle und Ölkuchen zu den konzentriertesten Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs.

VII. **Gustav Kühn, A. Köhler, P. Lösche** und **B. Hötte**, *Die Verdaulichkeit der bei der Darstellung des ätherischen Anisöles gewonnenen Rückstände.* Wenn auch die Verdaulichkeit des Rohproteïns eine ziemlich niedrige ist und den Umfang nicht erreicht, der bei den meisten Futtermitteln des Handels beobachtet wird, so kommt den getrockneten, extrahierten Anissamen immer noch ein beträchtlicher Nährwert zu, indem dieselben in ihrem Gehalt an verdaulichen Nährstoffen — wenn das Fett auf die isodyname Menge Stärke berechnet wird — etwa dem Hafer oder der Gerste gleichen.

VIII. **Gustav Kühn, R. Schoder, W. Zielstorff** und **A. Moye**, *Die Verdaulichkeit des Kokosnufskuchenmehles.* Das Kokosnufskuchenmehl kommt an Nährstoffgehalt und Verdaulichkeit etwa dem Palmkuchen gleich.

IX. **Gustav Kühn, O. Böttcher, R. Schoder, W. Zielstorff** und **F. Barnstein**, *Die Verdaulichkeit der Mohnkuchen.* Ihrer Verdaulichkeit und dem Nährstoffgehalt nach kommen die Mohnkuchen den Rapskuchen ziemlich nahe, mit denen sie auch, praktischen Erfahrungen zufolge, in bezug auf ihre Verwendbarkeit für die verschiedenen Gruppen landwirtschaftlicher Nutztiere einige Ähnlichkeit haben.

X. **Gustav Kühn, A. Thomas, O. Böttcher, A. Köhler, W. Zielstorff** und **F. Barnstein**, *Die Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile durch Behandlung mit Magen- und Pankreasextrakten.* Aus den Verss. ergiebt sich die Notwendigkeit, die Stutzer'sche Vorschrift für die Pepsinverdauung dahin abzuändern, dafs, unter Verwendung von Stutzer'scher Fl. u. unter Beibehaltung des von ihm empfohlenen allmählichen Zusatzes der Salzsäure bis zu 1% am Schlusse, die Menge der auf 2 g der Futtermittel entfallenden Pepsinflüssigkeit auf 500 ccm und die Dauer der Einw. der Blutwärme auf mindestens 48 Stunden festgestellt werde, während für die Futtermittel, die wie die Rückstände der Kümmel-, Fenchel-, Anis- u. Koriandersamen etc. der Verdauung besondere Schwierigkeit machen, die Digestionsdauer von 48 auf 72 ja auf 84 Stunden erhöht werden mufs. Bei bis dahin in dieser Richtung noch nicht bearbeiteten Futterstoffen wird man überhaupt immer in die Lage kommen, durch den Vers. besonders zu ermitteln, ob die 48-stündige Digestion genügt. Als allgemeines Ergebnis ist festzuhalten, dafs durch Pepsinlsg. allein, ohne Nachbehandlung mit Pankreasflüssigkeit alle N-haltigen Futterbestandteile in Lsg. gebracht werden, die überhaupt verdaut werden können, wenn nicht wie bei den Umbelliferensamen besondere Hindernisse im Wege stehen. Die Pankreasbehandlung ist also im Prinzipe überflüssig, und da die dabei mitangewandte Soda Gefahren bringt, so ist es zweifelhaft, ob dieselbe, wie sie Stutzer vorschreibt, für rein praktische Zwecke nutzbar gemacht werden kann. Mit Hilfe der durch die vorliegenden Arbeiten festgestellten Methode läfst sich feststellen, wieviel an sich verdauungsfähige N-haltige Bestandteile die gewöhnlichen Futtermittel enthalten.

XI. **Gustav Kühn, A. Thomas, E. Martin, H. Lankisch, G. König, G. Mohr, O. Böttcher, G. Koch, A. Waage, P. Mielcke, A. Köhler, P. Lösche** u. **A. Gerhard**, *Fütterungs- und Respirationsversuche mit volljährigen Ochsen, Fettbildung aus Kohlehydraten und die Beziehungen des Futters zur Ausscheidung von Kohlenwasserstoffen.* Diese Abhandlung ist unter allen die umfangreichste und umfafst folgende Abschnitte: Einleitung, Beschreibung des Respirationsapparates, Aichung der Gasuhren, Kontrollverss. mit Kerzen, Untersuchungsmethoden, Ergebnisse der Kontrollversuche, 1. Versuchsreihe. Fütterung mit Wiesenheu u. Weizenstärke, 2. Versuchsreihe. Fütterung mit Kleeheu, Haferstroh, Weizenstärke und Weizenkleber, 3. Versuchsreihe. Fütterung mit Wiesenheu u. Weizenstärke, 4. Versuchsreihe. Fütterung mit Wiesenheu, entfettetem Fleischmehl und Weizenstärke, Zusammenfassung der Hauptergebnisse, Protokoll eines Respirationsversuches.

Der eine Teil der Fragen, die durch die vorliegenden Verss. gelöst werden sollte, ob Kohlehydrate (Stärkemehl) bei der Ernährung der Wiederkäuer, speziell des Rindes überhaupt in Fett umgewandelt werden können, ist durch die Verss. endgiltig und in bejahendem Sinne entschieden worden. Was die Ausscheidung von KW-stoffen durch das Rind anlangt, so geht aus den Resultaten zweifellos hervor, dafs nicht nur bei der Verarbeitung der Cellulose im Magen und Darm Kohlenstoff in gasförmigem, nicht oxydiertem Zustande von den Wiederkäuern ausgeschieden wird, sondern dafs ein solcher Vorgang auch bei der Verarbeitung der Stärke und der anderen N-freien Futterbestandteile in ganz annähernd demselben Grade, wie bei der Lsg. der Cellulose stattfindet. Da hiernach von dem vorliegenden Gesichtspunkte aus die Cellulose eine Ausnahmestellung nicht einnimmt, so kann die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von KW-stoff an sich keinen Grund abgeben, diesem Futterbestandteil einen wesentlich geringeren Nährwert zuzuschreiben als der Stärke und den sogenannten N-freien Extraktstoffen, u. noch weniger Veranlassung dazu bieten, den Nährwert der Cellulose überhaupt in Frage zu stellen. (Landw. Ver.-Stat. **44**. 1—581.) SACHSSE.

Roberts und **Watson**, *Fütterungsversuche mit Lämmern und Schweinen.* Vff. haben Verss. angestellt, um den Wert verschiedener Futtermischungen festzustellen. Bei dem einen Vers. sollte der Wert des Ensilagefutters ermittelt werden, bei dem anderen fand ein Vergleich zwischen N-reicher und N-armer Nahrung statt. Die Resultate dieser Verss. in bezug auf Gewichtszunahme der Tiere und Fett- und Fleischbildung werden mitgeteilt. (Cornell University Agric. Exper. Stat. Bullet. **47**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 307—9. Mai.) SACHSSE.

Phelps, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* Durch die Verss. sollte der Einfluſs verschiedener Grünfuttersorten auf Milch- und Butterertrag festgestellt werden. Die Verss. scheinen zu bestätigen, dafs für Milchkühe ein engeres Nährstoffverhältnis als das von WOLFF angegebene vorzuziehen ist. (STORRS School Agric. Exp. Stat. **5**. 127; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 312—13. Mai.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Gramont, *Über die elektrischen Funkenspektra einiger Mineralien.* Zur Unters. wurden dünne Splitter der Mineralien angewandt und diese in zwei gegenüberstehende Platinpincetten befestigt, die einander durch eine Mikrometerschraube genähert werden konnten. Die Funken lieferte ein Induktionsapparat, dessen Induktorrolle einen Widerstand von 0,20 Ohm, und dessen induzierte Rolle einen solchen von 3255 Ohm besafs. Als Stromerzeuger diente eine Zinkchromatbatterie von 6 Elementen. Das Spektrum wurde mittels eines gewöhnlichen Laboratoriumsspektroskops mit einem Prisma beobachtet. Ferner war ein aus vier kleinen Leidener Flaschen (Belagoberfläche 19 qdm) bestehender Kondensator eingeschaltet. Namentlich die Schwefelverbb. unter den untersuchten Mineralien gaben meist ein sehr gutes Spektrum der in ihnen enthaltenen Metalle, häufig schöner, als die gewöhnlich zu den spektroskopischen Unterss. verwandten Chloride. Untersucht wurden:

1. *Sulfide: Bleiglanz* (liefert ein vorzügliches Spektrum der Bleilinien, wie auch alle übrigen Körper, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, die entsprechenden Metallspektren vorzüglich beobachten lieſsen), *Eisenkies*, *Kupferglanz*, *Kupferkies* (die Kupferlinien sind deutlicher, als die des Eisens, die aber nach Befeuchten mit HCl besser hervortreten), *Silberglanz*, *Zinnober*, *Hauerit* (schwacher Leiter, nur nach Befeuchtung mit HCl blitzen einige Manganlinien auf), *Zinkblende* (ganz undeutliches Zinkspektrum, das selbst an Zink arme Mineralien besser geben),

Zinnkies (neben Kupfer Zinklinien, obgleich nur 4% Zn im Mineral enthalten sind, Zinn, Eisen, dessen Linien sich nach Einw. von HCl vermehren und verstärken), *Wismutglanz*, *Antimonglanz* (liefert nur schlechte Linien), *Realgar* (ebenso), *Auripigment* (reagiert nicht).

Von *Seleniden* und *Telluriden* kamen *Selenbleikupfer (Zorgit)* und *Tetradymit* zur Unters., die ebenso gute Linien, wie die Sulfuride lieferten.

Von *gediegenen Metallen* ergaben *Gold*, *Silber*, *Kupfer* und *Arsen* gute Spektren, *Antimon* erst nach Behandlung mit HCl.

In einer zweiten Arbeit bespricht der Vf. folgende weitere Mineralien:

Oxyde: Eisenglanz (ohne Rk.), *Rotkupfererz* (gutes Spektrum), *Zinnstein* (gut), *Anatas* liefert ein gutes Titanspektrum, während *Rutil* im Gegenteil keines giebt, *Titaneisen* (nur Eisen, kein Titan), *Franklinit* (nur Zinklinien und auch diese erst nach Behandlung mit HCl), *Uranpecherz* (giebt die Linien von Blei, von dem die untersuchte Varietät 3—10% enthält).

Arsenide: Antimonarsen (sowohl Sb, wie As sehr gut), *Arseneisen* (As und Fe gut, namentlich nach Behandlung mit HCl), *Rotnickelkies* und *Speiskobalt* ergeben vorwiegend As, der letztere auch Fe, weniger deutlich Co, das bei einer nickelhaltigen Varietät von Ni ganz übertönt wird), *Domeykit* (Cu und As gut).

Sulfarsenide: Arsenkies (Fe und As, kein S), *Kobaltglanz* (zeigt die Co-Linien besser, als der Speiskobalt, daneben Fe und As).

Antimonide: Antimonsilber (Ag gut, daneben die hauptsächlichsten Linien des Sb).

Sulfantimonide: Sprödglaserz und *Pyrargyrit* (Ag-Linien neben starker Entwicklung von Sb-Dämpfen), *Boulangerit* und *Jamesonit* (Sb und Pb), *Zinckenit* (neben Sb und Pb erscheint auch As, obgleich die untersuchte Varietät davon nur 5% enthielt), *Bournonit* (Sb schwach, Pb stärker, Cu am stärksten).

Auch Nichtleiter geben, wenn sie flüchtig sind, gute Spektra; als Beispiel wird *Senarmontit* angeführt.

Ferner kamen folgende, durch HCl zers. Mineralien zur Unters.: *Boleït* (Cu, Pb Ag), *Cumengeït* (dieselben Linien mit Ausnahme der des Ag), *Chromblei* (Pb und Cr). Nur momentan aufblitzende Linien lieferten nach Behandlung mit HCl *Hornsilber*, *Kieselwismut* und *Bleivitriol*.

Als Beispiele von Körpern, die zwar Leiter sind, aber doch keine deutlichen Spektra liefern, vielleicht weil sie zu wenig flüchtig sind, werden genannt: *Molybdänglanz*, *Manganit* und *Wolfram*. (C. r. **118**. 591—94. und 746—48. 12/3.* und 2/4.* Paris.) NIES.

Bleicher, *Über die mikroskopische Struktur gewisser Rostbildungen und ihre Übereinstimmung mit derjenigen der sedimentären Eisenerze von Lothringen.* Die der Juraformation eingelagerten Eisenoolithe und die tertiären Bohnerze Lothringens sowohl, wie anderer Länder zeigen, wenn sie der Reihe nach mit verd., dann mit konz. Salzsäure, mit Königswasser u., wenn notwendig, mit Kaliumchlorat behandelt werden, eine eigentümliche Struktur: das übrig bleibende Kieselsäureskelett behält durchaus die Form der ursprünglichen Eisenerzkugel oder -bohne. U. Mk. der optischen Untersuchung unterworfen, erkennt man, daſs das Skelett überwiegend aus isotroper Substanz besteht: nur hier und da blitzen äuſserst kleine Quarzkörnchen auf. Der Vf. fand nun, daſs der Eisengegenstände überziehende Rost vollkommen gleiche Struktur besitzt, wenn diese Gegenstände längere Zeit in einem silikathaltigen Boden gelegen haben, während der Rost der in Kalkböden aufgefundenen Geräte eine ähnliche Struktur nicht zeigt. (C. r. **118**. 887—89. 16/4.* Paris.) NIES.

A. Carnot, *Über die chemische Zusammensetzung des Wawellits u. des Türkises.* Zur Bestimmung des Fluors in den folgenden Analysen bediente sich der Vf. der von ihm etwas modifizierten Methode (**92**. II. 87), die er auch schon bei früheren

Unterss. über die Zus. von Phosphaten (**92**. I. 796 u. 1001; II. 495) in Anwendung gebracht hatte.

I. *Wawellite.* 1. Cork, Irland, kugelige Aggregate von grauer Farbe. — 2. Clonmel, Irland, radialfaserig, grüngelb. — 3. Chester, Nordamerika, kleine Stalaktiten, weiſs; die hohle Längsaxe ist mit einer ockerigen Substanz erfüllt. — 4. Garland, Arkansas, grauliche Kugeln auf einem thonigen Sandstein.

	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO MgO	F	H_2O	X [1])	Summe
1.	32,38	37,03	0,40	—	Spur	1,90	27,72	0,43	99,86
2.	33,40	37,44	—	0,64	Spur	2,79	26,45	—	100,72
3.	33,55	36,83	0,36	—	Spur	2,09	27,53	0,16	99,86
4.	22,07	34,82	1,40	—	Spur	1,81	26,16	3,75	100,01.

[1]) Thon und Quarz.

II. *Türkis*, sogen. *orientalischer* oder „*vom alten Stein*"; 1. Persien. — 2. Nevada, Nordamerika.

	P_2O_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CuO	CaO	Thon	H_2O [1])	Summe
1.	29,43	42,17	4,50	—	5,10	—	0,21	18,59	100
2.	30,38	44,82	5,32	0,22	7,40	Spur	—	11,86	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

III. *Zahntürkis*, sogen. *occidentalischer* oder „*vom jungen Stein*": 1. fleckig, bläulich grün, aus Irland. — 2. Einheitliche blaugrüne Färbung mit deutlicher Elfenbeinstruktur, Fundort nicht angegeben.

	P_2O_5	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Thon	F	H_2O	Summe
1.	43,46	5,07	22,59	6,45	20,10	Spur	0,37	3,02	—	101,06
2.	41,27	5,60	17,71	5,80	24,72	0,99	0,18	3,45	1,20	100,92.

Da auch schon früher ausgeführte Analysen des Wawellits einen Gehalt an Fluor ergeben hatten, so wird derselbe als wesentlich angenommen und dem Wawellit die Formel $2Al_2P_2O_8.Al_2(O_2F_6).13H_2O$ gegeben. Unter den Türkisen führt nur der orientalische zu der festen Formel $(Al_2.Cu_2.Fe_2)P_2O_8.Al_2O_3.5H_2O$, während der Zahntürkis, dem CARNOT den Namen *Odontolith* giebt, aus naheliegenden Gründen auf eine feste Formel nicht beziehbar ist. (C. r. **118**. 995—98. 30/4.* Paris.) NIES.

L. Gentil, *Über die Mikrostruktur des Meliliths.* Der Aufsatz behandelt die von STELZNER (1882) als „*Flockstruktur*" bezeichnete Erscheinung des Meliliths in den Melilithbasalten. Im Gegensatz zu ROSENBUSCH (Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine 1885. 1. 323), der Einschlüsse des Gesteinsmagmas annahm, glaubt GENTIL an eine Zers., durch die, am meisten vergleichbar mit der Serpentinisierung des Olivins, infolge von Hydratisierung eine zeolithartige M. entsteht, wie das Opakwerden durch Erhitzung beweist. Der Melilith vom Monte Vultur lieferte die instruktivsten Stücke, aber auch von anderen Fundorten beschreibt der Vf. die gleiche Erscheinung. Wenn unter den deutschen Fundorten ein Fundort „Swabische" angegeben ist, so dürfte das wohl als „Schwäbische Alb" aufzufassen sein. Vollommen frisch und deshalb ohne „Pflockstruktur", erwies sich ein Melilith von den Phlegräischen Feldern. (C. r. **118**. 998—1001. 30/4.* Paris.) NIES.

E. A. Martel, *Über die Temperatur in Höhlen.* Als Resultate einer Reihe von gegen 1000 Temperaturbestimmungen in französischen, belgischen, österreichischen u. griechischen Höhlen formuliert der Vf. folgende Sätze: 1. Die Lufttemperatur in den Höhlen wechselt während der verschiedenen Jahreszeiten. 2. Sie wechselt ferner in den verschiedenen Teilen einer und derselben Höhle. 3. Gleichen Verschieden-

[illegible] der Temperatur sind auch die Höhlengewässer unterworfen. 4. Die Temperaturen der Gewässer u. der Luft gehorchen nicht denselben Gesetzen. (C. r. 118. [illegible] Paris.) NIES.

St. Meunier. *Untersuchung über die Schlammmuren.* Anknüpfend an die bekannte Katastrophe von Saint Gervais, das am 12. Juli 1892 durch einen Murbruch, dem große Felsblöcke beigemengt waren, zerstört wurde, stellte der Vf. sowohl in der Natur an Ort und Stelle, wie auch experimentell Unterss. an, die sich auf die Fortbewegung des Schlammes, sowie auf das Mitführen von Gesteinsbrocken bezogen. Die Experimente wurden mittels eines in verschiedenen Winkeln neigbaren Brettes angestellt. Hinsichtlich des Bildes, welches die Residua eines mit Felsblöcken durchspickten Schlammstromes darbieten muſs, namentlich wenn der gröſste Teil des Schlammes durch spätere Regenberieselungen hinweggeführt wurde, macht der Vf. auf die Ähnlichkeit mit Blockansammlungen aufmerksam, die man ohne Kenntnis ihrer Entstehung leicht als glazialen Ursprungs zu deuten geneigt sein könnte. (C. r. 118. 878—80. 19/3.* Paris.) NIES.

St. Meunier, *Über Ritzungen an Geröllen und Felsen, die nicht auf Gletscherwirkung zurückzuführen sind.* Der Vf. war bemüht, durch Auftragung von Geröllen auf eine geneigte Fläche, Bedeckung derselben mittels einer beschwerten Platte und Zuführung von W. experimentell Bedingungen herzustellen, die sich mit denen der unterirdischen Auslaugung eines auf Sand ruhenden geneigten Gerölllagers decken. Durch die Wegführung des Sandes wird den Geröllen die Stütze entzogen, durch gegenseitige Pressung werden sie geritzt u., wenn anders der Druck der auflagernden Schichten stark genug ist, rufen die Gerölle bei der Wanderung nach abwärts auf der Unterlage parallele Streifen hervor, Erscheinungen, die in diesem Zusammenhang die Deutung, als seien es glaziale, leicht zulassen. (C. r. 118. 890—92. 16/4.* Paris.) NIES.

A. Delebecque, *Veränderlichkeit in der Zusammensetzung von Seewässern nach der Tiefe der Entnahme und nach der Jahreszeit.* In weiterem Verfolg früherer Studien (S. 653) veröffentlicht der Vf. Rückstandsbestimmungen der Wässer von sechs Alpenseen, die zu verschiedener Jahreszeit u. aus verschiedener Tiefe geschöpft worden waren, und folgert aus ihnen folgende Gesetze: 1. In den Wässern der Seen im Jura und den Voralpen, in denen Calciumcarbonat vorherrscht, ist während des Sommers der Abdampfungsrückstand im W. der Oberfläche geringer, als in dem der Tiefe. Als Hauptgrund dieser Erscheinung wird die Entkalkung durch die Organismen betrachtet. Stark bemerkbar ist die Kalkarmut bis in eine Tiefe von etwa 15 m u. kann sich bis zu $^2/_3$ des Gehaltes in der Tiefe steigern. Am deutlichsten ist der Prozeſs in kleinen eingeschlossenen Seen bemerkbar. 2. Das W. des Ausflusses hat dieselbe Zus., wie dasjenige der Oberfläche: es tritt keine Vermischung mit W. der Tiefe ein. 3. Die Abkühlung im Herbst führt einen Ausgleich der Differenzen in der Vertikale herbei. Der Magnesiumgehalt nimmt an diesen Unterschieden nicht teil: er ist der gleiche an allen Tiefenpunkten des Sees und in den verschiedenen Jahreszeiten. (C. r. 118. 612—15. 12/3.* Paris.) NIES.

J. Brandl, *Untersuchung des Wassers der Adelhaidsquelle zu Heilbrunn (Oberbayern).* In 1000 Gewichtsteilen W. sind erhalten:

	nach EGGER 1880	nach BRANDL 1893
Trockenrückstand	6,1360	6,1896
Hiervon in W. löslich . .	6,0396	6,0714
Jodnatrium	0,0301	0,0304
Bromnatrium	0,0589	0,0580

	nach Egger 1880	nach Brandl 1893
Chlornatrium	4,9704	5,0707
Borsäure	Spuren	Spuren
Lithium	Spuren	Spuren

(Forschungsberichte über Lebensm. 1. 5. 175—77. 30/3. München, pharmakolog. Inst.)
Meyer.

Technische Chemie.

J. Wiernik, *Über die Rolle des Chlorcalciums, die Bildung und die Beschaffenheit der „steifen Chargen" bei der Weldon'schen Braunsteinregenerierung.* Nach Schaffner verläuft der Oxydationsprozeſs behufs Regenerierung der Manganlaugen beim Weldonprozeſs nur dann günstig, wenn in den Manganlaugen auf jedes Mol. $MnCl_2$ mindestens 2, besser aber 2,5 Mol. $CaCl_2$ vorhanden sind; bei Mangel an $CaCl_2$ treten die groſse Betriebsstörungen verursachenden „steifen" oder „dicken" Chargen ein. Über die wichtige Rolle des $CaCl_2$ haben Lunge u. Zahorsky (92. II. 1001) Laboratoriumsverss. in gröſserem Maſsstabe angestellt, als deren Ergänzung Vf. Beobachtungen aus dem technischen Groſsbetrieb mitteilt. Vf. suchte vor allem folgende beiden Fragen zu beantworten: 1. Welche Rolle dem $CaCl_2$, bezw. dessen Menge, hinsichtlich des Endresultats der Oxydation zuzuschreiben ist. 2. Welchen Einfluſs das $CaCl_2$, bezw. dessen in den Manganlaugen vorhandene Menge, auf die Beschaffenheit des Inhalts des Oxydationsturms u. auf den allgemeinen Verlauf des Oxydationsprozesses ausübt. Bei Entscheidung dieser Fragen wurden folgende Faktoren berücksichtigt: 1. $CaCl_2$-Gehalt der neutralisierten, geklärten Laugen; 2. deren Konz. und Mn-Gehalt im Liter; 3. die Menge der zur Fällung verwendeten Kalkmilch; 4. der Überschuſs an zugesetztem CaO; 5. Konz. der Kalkmilch; 6. Geschwindigkeit des Zusatzes von Kalkmilch; 7. die Geschwindigkeit des Lufteinblasens und die absolute Luftmenge; 8. die Temperatur des Oxydationsturminhaltes und schlieſslich 9. die Menge des vor Zusatz der Beendigungslauge gebildeten MnO_2 in Prozenten.

Es ergab sich zunächst, daſs die Konz. der Manganlaugen und die Konz. u. die Geschwindigkeit des Zusetzens der Kalkmilch keinen Einfluſs auf den Verlauf der Oxydation ausüben. Daraus ist der von der bisherigen Annahme abweichende Schluſs zu ziehen, daſs die erzielte Oxydationsstufe von dem $CaCl_2$-Gehalt der Manganlaugen direkt ebenfalls nicht abhängig ist. Mit Laugen mit weniger als 2 Mol. $CaCl_2$ lieſs sich ebenso gut eine Oxydationsstufe von 85, bezw. 90% erreichen, wie bei Laugen mit $> 2{,}5$ und 3 Mol. $CaCl_2$. Von den anderen Faktoren ist derjenige des Lufteinblasens zwar zweifellos wichtig, tritt jedoch für praktische Zwecke erheblich zurück hinter den Faktor der Kalkmilch. Gerade mit Rücksicht auf die erforderliche Menge von überschüssigem Kalk ist die Ggw. einer gewissen Menge $CaCl_2$ in den Laugen für den günstigen Verlauf des Oxydationsprozesses absolut nötig. Zur Erzielung eines guten Oxydationsgrades muſs auf jedes Mol. MnO_2 mehr als $1^1/_2$ Mol. CaO kommen, u. damit die Charge nicht steif wird, viel $CaCl_2$ zu Gebote stehen, nämlich 2,5—3 Mol. $CaCl_2$ pro 1 Mol. MnO_2. Die günstige Wirkung des $CaCl_2$ für den Groſsbetrieb des Weldonprozesses beruht wesentlich darin, daſs es die Anwendung von mehr CaO ermöglicht, wodurch eine bedeutend höhere Oxydationsstufe ohne überschüssiges Blasen, sowie ein gutes Absetzen des Schlammes erzielt wird. Die Wirkung des $CaCl_2$ beruht jedenfalls mit darauf, daſs es gröſsere Mengen von CaO und MnO_2 l. und bei Ggw. von viel CaO die Oxydation beschleunigt, vielleicht infolge gröſserer Löslichkeit des MnO_2 in Calciumoxychlorid.

Eine Gefahr für die Bildung einer steifen Charge ist, abgesehen von einer zu hohen Temperatur, dann vorhanden, wenn auf 1 Mol. $MnCl_2$, bezw. $MnO_2 < 2{,}4$ bis 2,5 Mol. $CaCl_2$ und $> 1{,}2$ Mol. CaO kommen. Diese Gefahr besteht aber nur zu

Anfang des Oxydationsprozesses, sobald das Gemenge im Oxydationsturme 30—35% MnO_2 enthält. Schon bei einem Gehalt von 55—65% MnO_2 ist die Bedingung für die steife Charge nicht mehr vorhanden. Die verkittende Substanz der steifen Charge ist ein Gemenge von $Mn(OH)_2$ mit MnO_2 etwa in dem Verhältnis von 2 Mol.: 1 Mol. oder von 5 Mol. zu 3 Mol. Festes Calciumoxychlorid ist darin nicht vorhanden. Im wasserfreien Zustande ist ihre Zus. wahrscheinlich folgende: 41,64% MnO, 25,51% MnO_2, 32,85% CaO entspr. der Formel: $[Mn_3O_4.2CaO]$. (Z. angew. Ch. 1894. 257 bis 263.) HEFELMANN.

J. Farbaky, *Schwefelkohlenstofffabrikation und Raffination zu Zalatna in Ungarn.* Die Schwefelkohlenstofffabrikation hat gerade in Ungarn in den letzten Jahren eine erhöhte Bedeutung gewonnen, weil der Schwefelkohlenstoff in diesem von der Phylloxera arg heimgesuchten Weinlande als erfolgreiches Bekämpfungsmittel gegen den gefürchteten Rebenfeind ganz allgemein angewandt wird. Die Fabrik im ärarischen Hüttenwerke zu Zalatna ist neuerdings wieder die einzige in der österreichisch-ungarischen Monarchie, welche den grofsen Bedarf an Schwefelkohlenstoff zu decken hat. Der Schwefel wird in Zalatna als Nebenprod. gewonnen, indem die zur Hütte geförderten Kiesschliche in einem 7-etagigen BODE'schen Plattenröstofen auf 6—8% Schwefel abgeröstet werden, wobei man die abziehenden SO_2-Gase in Fülltürmen auf Schwefelwasserstoff reagieren läfst, welcher beim Zersetzen der gerösteten Kiese mit verd. Schwefelsäure entwickelt wird. Es werden auf diese Weise jährlich 400—450 hk Schwefel produziert und der Schwefelkohlenstofffabrikation übergeben; aufserdem wird noch sizilianischer Schwefel verarbeitet. Die Einrichtung der Schwefelkohlenstofffabrikation ist eine Verbesserung jener, welche noch in den vierziger Jahren von PEROUCEL (MUSPRATT, Th. u. pr. Chem. **4**. 1294) angegeben wurde; ihre Entwicklung bis zu der jetzt erreichten vollkommenen Sicherheit, Gefahrlosigkeit und Ökonomie des Betriebes ist mit grofsen Gefahren und Schwierigkeiten verbunden gewesen. Es werden ausführliche Angaben über die Einzelheiten der Fabrikation gemacht, auf welche hier nicht eingegangen werden kann. (Z. angew. Ch. 1894. 225—31. 15/4.) MEYER.

Sergius Kern, *Über Siemens-Martin-Stahl.* Wenn man das Spiegeleisen für die Herstellung von Martinstahl in kaltem Zustande vor dem Schmelzen zusetzt, verteilt es sich ungenügend in der M., und es bleiben in den Gufsstücken harte Partien mit 1,15% C zurück, welche die Verarbeitung erschweren. Es ist daher besser, das Spiegeleisen vor dem Zusatz in einem Kupolofen zu schmelzen. (Chem. News **59**. 196. 27/4.) BODLÄNDER.

Hanns Frhr. Jüptner von Jonstorff, *Über die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor in Stahl und Eisen.* Ein und derselbe P-Gehalt wirkt in verschiedenen Eisensorten sehr verschieden. Nach B. W. CHEEVER beruht die Verschiedenheit in der Wirkung eines P-Gehaltes auf verschiedene Eisen- u. Stahlsorten darauf, dafs der P in denselben in zwei verschiedenen Formen: als *Phosphid* und als *Phosphat* (letzteres in der beigemengten Schlacke) enthalten sei. LEOPOLD SCHNEIDER wies jedoch nach, dafs einerseits CHEEVER's analytische Verss. nicht einwandsfrei seien, und dafs andererseits der Phosphat-P-Gehalt des Puddelstahls nicht leicht über 0,002% steigen kann, also gegenüber dem in diesem Material noch unschädlichen Gesamt-P-Gehalt von 0,3% völlig verschwindet. SCHNEIDER zeigte 1886, dafs P-haltiges Roheisen und Ferromangan sowohl bei Behandlung mit $CaCl_2$-Lsg., als mit verd. HCl einen pulverig kryst. Rückstand hinterliefsen, der aus Eisenphosphid, Fe_3P, resp. aus Manganphosphid, Mn_3P_2, bestand, während die Lsg. nur sehr wenig P enthielt.

Vf. saugte die entw. Gase durch zwei PELIGOT'sche Röhren mit einer neutralen $AgNO_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt. Der entw. H_2S bildet Ag_2S nach folgender Gleichung:

$$H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2HNO_3,$$

während PH_3 zu P_2O_5 oxydiert und metall. Ag abgeschieden wird:

$$PH_3 + 8AgNO_3 + 4H_2O = 8Ag + 8HNO_3 + H_3PO_4.$$

Da AsH_3 ähnlich wie PH_3 wirken würde, so muſs die betr. Eisenprobe As geprüft werden. Filtriert man die Ag-Lsg. und titriert das gel. Ag nach VOLHARD, so ergiebt die Differenz die Summe des als Ag und Ag_2S gefällten Ag. Darauf behandelt man den Filterrückstand u. den Rückstand der Wandungen der Röhren mit verd. HNO_3; es l. sich nur das metall. Ag, während Ag_2S zurückbleibt. Das gel. Ag wird ebenfalls nach VOLHARD titriert. 1 Teil Ag entspricht 0,0359 Teilen P und 0,148 Teilen S. — Da bei der Zers. von $AgNO_3$-Lsg. durch PH_3 und H_2S stets HNO_3 gebildet wird, so wirkt diese lösend auf das abgeschiedene Ag ein, und man muſs daher die Titration rasch nach der Fällung vornehmen:

Resultate:	Roheisen			Flußeisen, Puddeleisen, Stahl			
P als PH_3 entw. %	0,0263	0,0026	0,0058	0,0054	0,0020	0,0012	etc.
P ungel. %	0,1052	0,0718	0,0686	0,0916	0,0576	0,0638	etc.

Im allgemeinen ergab sich, daſs mit dem Kaltbruche die Menge des als PH_3 entw. P wächst. Je nach den Umständen wird ein schwankender Teil des Gesamt-P von Eisen und Stahl als Fe_3P, resp. Mn_2P_2 in Form von Krystallkörnchen ausgeschieden, während der Rest des P mehr oder weniger gleichmäſsig in der übrigen Grundmasse verteilt ist. Während letzterer, der als PH_3 entweicht, die mechanischen Eigenschaften des Materials stark beeinfluſst, sind die in der Grundmasse verteilten Phosphidkrystallkörnchen fast einfluſslos und können nur wegen ihrer groſsen Härte unangenehm werden. Da das Mn_2P_2 doppelt soviel P enthält, als Fe_3P, so muſs Mn der schädlichen Einw. des P entgegenwirken. Je heiſser das Eisen war, und je langsamer es abkühlte, um so gröſser müssen die Phosphidkrystalle werden, was vielleicht die ungleichmäſsige Verteilung von P im Eisen erklärt. Die Phosphidkörnchen sind, wie Vf. nachzuweisen versucht, nicht eigentlich Krystalle, wie sie sich aus einer Mutterlauge bilden, sondern die in dem bereits erstarrten Medium eingeschlossenen u. zuletzt erstarrten Mutterlaugentröpfchen. P-reiche Eisensorten schm. leichter und sind dann flüssiger, als P-arme. Diese Ansicht haben auch die Unterss. von BEHRENS über das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen bestätigt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **42**. 208—12. Neuberg. Lab. d. österr. alpin. Montan-Ges.) HEFELMANN.

J. B. Hannay, *Über die Metallurgie des Bleies.* In Fortführung der Untersuchungen, über die (**93**. II. 302) berichtet worden ist, giebt der Vf. der Ansicht Ausdruck, daſs beim Schmelzen von Bleiglanz im Hochofen die Rk. erfolge:

$$24PbS + 22O_2 = 17Pb + \underbrace{2(PbS.PbO) + PbSO_4}_{\text{Schlacke}} + \underbrace{2PbS_2O_2}_{\text{Rauch}} + 17SO_2.$$

Die „flüchtige Verb. PbS_2O_2“, welche bei dem alten Verf. Verluste verursacht, will der Vf. auf anderem Wege darstellen und dadurch eine neue Metallurgie des Bleies anbahnen. Ein Überschuſs von Luft soll durch und über geschmolzenen Bleiglanz geblasen werden, und dadurch soll das als Zwischenprod. entstandene flüchtige Oxysulfid weiter oxydiert werden, indem die Rk. nicht bei der Gleichung stehen bleibt:

$$2PbS + O_2 = Pb + PbS_2O_2,$$

sondern nach der Gleichung:

$$2PbS + 6O = Pb + PbSO_4 + SO_2.$$

Das hierbei gebildete Bleisulfat soll sehr rein und ein ausgezeichnetes Pigment sein. Das Silber geht in das Blei. (Inst. of Mining and Metallurgie 18/4.; Chem. News **69**. 195. 27/4.) BODLÄNDER.

Ed. Donath, *Verzinkte eiserne Zuckerformen mit innerem Anstrich.* Seit einigen Jahren sind in Zuckerfabriken patentierte verzinkte Formen mit einem inneren graulichweifsen Anstrich in Anwendung, welche vor dem Gebrauche nicht mit W. gewaschen werden dürfen, und das erste Mal nicht mit Raffinadefüllmasse, sondern mit Rohzuckerfüllmasse ausgefüllt werden sollen. Vf. hat sich davon überzeugt, dafs destilliertes W. in solchen Formen, wenn sie noch ungebraucht sind, stark alkalisch und trübe wird, und dafs der Anstrich sich allmählich ablöst. Die Unters. der Anstrichmasse ergab, dafs dieselbe aus einem in konz. Wasserglaslösung suspendierten Gemisch von Thon und entweder feingemahlenem Dolomit oder einem Gemenge von Kreide und feingemahlenem Magnesit besteht. Nach dem Auftragen auf die Formen setzen sich diese Substanzen beim Erwärmen (60°) in Silikate von Kalk u. Magnesia und Alkalicarbonat um, welch letzteres mit dem überschüssigen Alkalisilikat durch W. herausgelöst wird, wodurch auch die unlöslichen Bestandteile des Anstriches mechanisch mitgerissen werden. Vollständig fixiert und beständig wird derselbe aber auch nach der ersten Füllung mit Rohzuckerfüllmasse, was Vf. durch den Kalkgehalt der letzteren erklärt, welcher aus den löslichen Silikaten und Carbonaten unlöslichen kohlensauren Kalk bildet und so eine weitere Festigung des Überzuges bewirkt. Der Anstrich wird von Zeit zu Zeit erneuert. (Z. angew. Ch. 1894. 232 bis 233. 15/4. Brünn.) MEYER.

J. A. Nettleton, *Die Blume des Whisky.* Vf. untersucht, in wie weit die Blume durch die angewandten Materalien u. durch die verschiedenen Prozesse bei der Darstellung beeinflufst wird. (Transact. Inst. Brewing London **7**. 167—92. April.) SACHSSE.

H. u. A. Malbot, *Bildung von Mannit im Weine.* Vf. setzten ihre Besprechung der Möglichkeit, wie sich Mannit im Weine bilden kann, fort (vgl. S. 663), kommen indes wieder nicht zu bestimmten und in wenigen Sätzen formulierbaren Resultaten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 413—15. 5/5.) SACHSSE.

H. Jaesschin, *Die Atmung des Malzes auf der Tenne.* Die Verss. von SCHÜTT (**88**. 184), die nur im Kleinen im Laboratorium ausgeführt waren, gaben die Anregung zu den vom Vf. direkt auf der Tenne ausgeführten Verss. Hauptzweck derselben war neben der Angabe über den Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur des keimenden Malzes die Feststellung, bis zu welcher Höhe der CO_2-Gehalt in einem nach dem in der Praxis üblichen Verfahren geführten Haufen steigen kann. Die Gerste, die mit einem Wassergehalte von 15,15% in die Weiche kam, verliefs diese nach einer Weichzeit von 70 Stunden mit einer Wasseraufnahme von 48,52%, und nahm bis zum 2. Tage auf der Tenne noch 7% auf. Von da an nahm der Wassergehalt, mit einer Ausnahme, regelmäfsig bis zum letzten Tage vor dem Aufbringen auf die Darre ab; die letzte Probe von der Schwelke zeigte einen Feuchtigkeitsgehalt von 43,53%. Die Gerste hatte also von dem in der Weiche aufgenommenen 48,52% W. während ihres Verbleibens auf der Tenne und Schwelke 5% verloren. Die CO_2 wurde stets kurz (19—20 Minuten) vor dem Wenden, also im Stadium der höchsten Ansammlung, und sofort nach demselben an verschiedenen Stellen bestimmt. Wie aus den Bestimmungen hervorgeht, war schon am ersten Tage vor dem Wenden im Durchschnitt 5,4% CO_2 vorhanden; unmittelbar nach dem Wenden war der Gehalt 0%. Am zweiten Tage wurde als Maximum 15% festgestellt; selbst in der kurzen Zeit von $1^1/_2$ Stunden war der Gehalt an CO_2 nach dem Wenden, also nach völliger Ersetzung der Haufenluft durch Tennenluft, bereits wieder auf 8,4% gestiegen.

Der höchste Gehalt an CO_2 und damit das Maximum der Wachstumsenergie wurde im Galopphaufen am 3. Tage nämlich mit 19,4% gefunden. Von da an trat ziemlich schnelle Abnahme ein; während die CO_2 morgens noch 6,9% betrug, betrug sie gegen Abend nur noch 3,8%, am 5. Tage nur noch 0,5% und am 6. Tage 0%. Was die gleichzeitigen Sauerstoffgehalte anlangt, so wurde bei einem Gehalte von 2,8% CO_2 ein solcher von 18,1% ermittelt. Die Summe 20,9 entspricht also dem durchschnittlichen Gehalte an O in der atmosphärischen Luft. Aber bereits bei 6,9% CO_2 übersteigt die Zunahme an CO_2 die Abnahme an O (14,85%) um 0,85%, wenn man die Summe dieser beiden Gase von dem Durchschnittsgehalte des O in der Atmosphäre abzieht, und so nimmt dieser Unterschied fast regelmäßig zu in demselben Grade, wie der CO_2-Gehalt steigt. Die Verss. lassen es also als unzweifelhaft erscheinen, daß bei einem Anwachsen der CO_2 in der Haufenluft von ca. 4% an, Selbstgärung, wenn auch noch in ganz geringem Maße beginnt und mit zunehmendem Gehalte an CO_2 wächst. Gelegentlich wurde die Haufenluft längere Zeit durch W. gesaugt, und so von verdampftem A. befreit. In der That ließ sich in dem Waschwasser A. nachweisen. (Wchschr. Brauerei. **11.** 473—76. 20/4.) Sachsse.

C. Häussermann und **Wilhelm Naschold**, *Zusammensetzung und Brennwert chinesischer Steinkohlenproben.*

Nr.	100 Tle der Probe enthalten							In der aschefreien Trockensubstanz			
	Hygr. W.	C	H	Asche	O + S + N	Koks	Aschefreie Trockensubstanz	C	H	O + S + N	Flücht. Stoffe
1.	—	80,6	2,47	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	0,9	82,2	2,4	10,6	4,8	96,05	88,5	92,9	2,6	4,5	3,45
3.	0,9	79,2	3,0	9,6	8,2	87,8	89,5	88,5	3,24	8,26	12,7
4.	1,0	85,7	2,5	8,1	3,7	96,0	90,9	94,3	2,64	3,06	3,3
5.	0,8	85,7	4,35	4,8	5,15	87,4	94,4	90,8	4,5	4,69	12,5
6.	1,6	66,7	2,7	24,0	6,6	—	74,4	89,7	3,4	6,9	—
7.	1,2	80,17	4,32	7,5	8,0	85,1	91,3	87,8	4,57	7,63	15,0
8.	2,0	89,32	2,38	2,9	4,9	96,45	95,1	94,45	2,28	3,27	1,65
9.	2,2	77,64	2,67	14,0	5,7	93,3	83,8	92,65	2,9	4,45	4,7
10.	1,85	60,5	4,4	20,0	15,1	63,3	78,15	77,41	5,37	17,22	44,6
11.	2,0	87,93	2,47	4,2	5,4	95,5	93,8	93,75	2,4	3,87	2,88
12.	1,8	77,85	2,73	15,0	4,42	93,6	83,2	93,57	3,04	3,39	5,77
13.	1,0	63,34	3,8	7,4	5,46	93,3	91,6	90,95	4,05	5,0	6,22
14.	0,6	52,5	2,75	34,2	10,55	84,6	65,2	80,5	4,1	15,3	22,7
15.	1,0	85,2	3,55	5,8	5,45	93,3	93,2	91,4	3,69	4,89	6,1
16.	1,55	86,18	3,43	4,4	4,99	93,2	94,05	91,63	3,47	4,9	5,6
17.	0,64	76,35	4,34	11,1	8,21	83,9	58,26	86,5	4,9	8,6	17,5
24.	1,8	73,05	2,7	16,9	7,35	96,4	81,3	89,85	3,09	7,07	2,3
25.	0,7	78,5	3,4	12,1	6,0	91,2	87,2	90,0	3,8	6,2	9,3
26.	0,57	82,56	5,00	3,82	7,89	72,85	95,61	86,35	5,16	8,5	27,8
27.	0,6	67,9	4,3	19,2	8,6	72,0	80,2	84,7	5,2	10,1	35,0
28.	0,75	79,88	4,6	7,7	8,32	73,4	91,55	86,7	4,9	8,35	28,24

1. und 2. Li-feng bei Tsching-hua Provinz Honan, Sandkohle. — 3. Shen-hou, Provinz Honan, Sinterkohle. — 4. Tai-chic bei Chi-chou-fu, Provinz Shansi, Sandkohle. — 5. Tsing-yän-hsien, Prov. Shansi, backende Sinterkohle. — 6. Li-chuän bei Pa-kung-chên, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi. — 7. Chi-hua-hsien, Pao-ching-fu, Prov. Hunan, Schmiedekohle, backende Sinterkohle. — 8. Lao-lung-k'on bei Pao-ching-fu, Prov. Hunan, Sandkohle, dient zum Ag-Schmelzen. — 9. Heng-chou-fu, Prov. Hunan, Hausbrandkohle, Sandkohle. — 10. Yung-ch'ou-fu, Provinz Hunan, Backkohle. —

11. Hsin-lung-k'on, Pao-ching-fu, Prov. Hunan, Sandkohle, dient zum Ag- u. Bronzeschmelzen. — 12. Ch'i-ling bei Chi-chon-fu, Prov. Shansi, Sandkohle. — 13. Yao-tze-k'ou bei Yin-ch'eng, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi, Sinternde Sandkohle. — 14. Shen-hou bei Hsiang-shien, Prov. Honan, Backkohle. — 15. Hu-i-k'on bei Shi-pa-tsai, Ping-ting-ch'on, Prov. Shansi, Sandkohle. — 16. Kua-t'on-ku bei Lo-ping-hsien, Prov. Shansi, Sandkohle. — 17. Hsiang-yüan, Prov. Shansi, backende Sinterkohle. — 24. Shi-wen-tsai bei Shan-hai-kuan, Provinz Thsili, sogen. li-chá (stehende Kohle), Sandkohle. — 25. Ebendaher, sogen. ming-chá (Glanzkohle), Sandkohle, schwach sinternd. — 26. Tang-shan, Zeche der Chinese Mining and Engineering Co., Backkohle. — 27. Ebendaher. — 28. Ebendaher (mächtigstes Flötz), Backkohlen.

Die untersuchten Kohlen sind überwiegend anthracitischer Natur, stark backend sind nur wenige Proben. Von 5, 8, 16, 17 und 26 wurden neben vollständigen Analysen die Heizwertbest. in der BERTHELOT-MAHLER'schen Bombe ausgeführt.

Nr.	Heizwert nach DULONG berechnet	Heizwert kalorimetrisch gefunden	Differenz. Prozente.
5	8267	8230	—0,45
8	7909	7856	—0,7
16	7970	8121	+1,9
17	7349	7507	+2,1
26	8096	8438	+4,0.

Die Brauchbarkeit der DULONG'schen Regel hat sich somit auch hier ergeben, soweit technische Zwecke in Frage kommen (vgl. BUNTE **91**. I. 474. 1007 u. W. HEMPEL **92**. II. 681). (Z. angew. Chem. 1894. 263—65. Stuttgart. Techn. Hochschule.) HEFELM.

J. J. Hummel u. **A. G. Perkin**, *Die färbenden Eigenschaften einiger indischer Farbstoffe.* Es wird die botanische Natur, die Litteratur, die chemische Zus. und das Verhalten beim Färben von mehreren indischen Farbstoffen besprochen. Die *Chaywurzel* oder indischer Krapp ist die Wurzel von *Oldenlandia umbellata*, einer in Indien wachsenden Rubiacee. Die chemische Natur der darin enthaltenen Farbstoffe ist (**93**. II. 1063) besprochen worden; sie hat ein Färbevermögen entsprechend einem Gehalt von 0,33—0,35% Alizarin. Man kann die Wurzel zum Färben verwenden, ohne sie einem vorgängigen Waschprozefs zu unterwerfen, und es ist nur nötig, dem Farbbade 2% Kreide zuzusetzen. Das von ihr hervorgerufene Lila würde vor der Entdeckung des künstlichen Alizarins die Wurzel wertvoll gemacht haben. Über die Wurzel von *Rubia sikkimensis* ist (**93**. II. 1062) schon berichtet worden. Die *Morindawurzel* stammt von *Morinda citrifolia*, einer indischen Rubiacee. Die chemische Unters. wird später veröffentlicht werden; es geht aus ihr hervor, dafs in der Wurzel ein Glykosid *Morindin* und untergeordnet gelbe krystallinische Substanzen enthalten sind. Der als *Mang-kudu* oder *Wong-koudou* bezeichnete Farbstoff ist die Wurzelrinde von *Morinda umbellata* u. wird in Indien u. auf Java angebaut u. namentlich auf Java zur Herstellung eines echten Rot verwendet. Auch dieser Farbstoff enthält hauptsächlich Morindin; es wird später über die chemische Unters. berichtet werden. (Vgl. **93**. II. 1064). In Südindien sehr geschätzt ist der Farbstoff, der in England unter dem Namen *purple chuckway* bekannt ist u. in der Wurzelrinde von *Ventilago Madraspatana* enthalten ist. Die Rinde enthält einen harzigen, im W. wl., in A. ll. roten Farbstoff, der von Beizmitteln leicht angezogen wird. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 346—54. Yorkshire Section. Leeds [2/4.*].) BODLÄNDER.

Edmund Jensch, *Der Erfinder der Phosphor-Reibzündhölzchen.* In Tagesblättern Ungarns stritt man sich jüngst lebhaft über den wahren Erfinder der Phosphorzündhölzchen. Die Litteratur nennt als Erfinder bald STEPHAN RÖMER, bald PRESCHEL oder JOHANN IRINYI. Thatsächlich ist ein IRINYI der Erfinder, aber nicht jener

JOHANN IRINYI, der Generalinspektor der ungarischen Fabriken war, sondern der IRINYI, der 1835 bei MEISSNER am Wiener Polytechnikum Chemie hörte und 1849 Lehrer an der landwirtschaftlichen Akademie zu Ungarisch-Altenburg war. Er verkaufte seine Erfindung an den ungar. Kaufmann STEPHAN RÖMER für 7000 Gulden. Angeregt durch das bekannte Experiment, Zusammenreiben von PbO_2 u. S., rieb er PbO_2 und P zusammen, um einen kräftigen Entzündungsprozeſs hervorzurufen. Er schmolz P in Gummilsg. und schüttelte so lange, bis die Lsg. erkaltete, u. der P als feiner Staub verteilt war. In diese Gummilsg.-P-Emulsion wurde PbO_2 gemengt u. die zuvor in schm. S getauchten Hölzchen in dieselbe eingetaucht. (Z. angew. Ch. 1894. 268—69.) HEFELMANN.

Viktor Vedrödi, *Die Analyse zweier Seifen.* Gute Elaïnseife war mit Unschlitt gehärtet, schlechte mit (3,53%) Gips. (Z. angew. Ch. 1894. 267.) HEFELMANN.

E. Cramer, *Nitrocellulosehaltiges Filtrierpapier.* Verwendet man zu Filtrierpapier ein Gemisch von Cellulose und Nitrocellulose, so erhält man leicht verbrennliche Filter. Solches Papier filtriert schneller, weil Nitrocellulose nicht verfilzt, verbrennt momentan, erlaubt, die Verbrennungszeit zu regulieren durch geeignete Zusätze von Cellulose, verfilzt wenig und ist weniger hygroskopisch. (Z. angew. Ch. 1894. 269. Berlin NW.) HEFELMANN.

Patente.

E. Waller, New-York, *Darstellung von Bleiweiſs.* Man erhitzt Bleicarbonat haltige Erze mit einer Lsg. von Ammoniumacetat, kondensiert das abdestillierende Ammoniumcarbonat und fällt mit demselben die aus den Erzen erhaltene, filtrierte Lsg. von Bleiacetat. Die neben Bleiweiſs erhaltene Lsg. von Ammoniumacetat wird wieder zur Aufschlieſsung frischer Erze benutzt. (Patentbl. **15**. 323. DRP. 74 132. 27/7. 93.)

W. Grüne sen., Berlin, *Dekorieren von Aluminium.* Das Verf. gründet sich auf die Eigenschaft des Aluminiums, sich in der Hitze äuſserst fest mit Kohle zu verbinden. Um Kohle in bequemer Weise auf das zu verzierende Aluminium aufzubringen, werden Kohlenwasserstoffe, Fette, Öle oder Harze in flüchtigen Lösungsmitteln (A., Bzn.) gelöst, auf dasselbe aufgetragen und dann das Aluminium bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Hierbei resultiert eine fest mit dem Aluminium verbundene Kohlenschicht, die je nach ihrer Dicke hell oder dunkel gefärbt ist. Auch können den oben genannten Substanzen in der Hitze zersetzbare Metallsalze beigemengt werden. (Patentbl. **15**. 311. DRP. 73 583. 16/2. 93.)

C. Albert, Worms a. Rh., *Darstellung eines isomaltosereichen Malzauszuges.* Verzuckertes Farbmalz (Caramel- oder Ambermalz) wird zur Erzielung eines hohen Gehaltes an Isomaltose (Maltodextrin) bei einer niedrigen, um etwa 10° unter der üblichen Maischtemperatur liegenden Temperatur (ca. 49—52° R.) abgemaischt u. die auf diese Weise erzeugte isomaltosereiche Würze auf die gewünschte Konsistenz eingedickt. (Patentbl. **15**. 261. DRP. 73 682. 17/3. 93.)

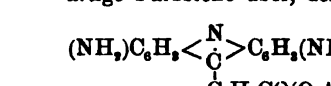
A. Behr, Halle a. S., *Behandlung von Malz mit Preſsluft.* Feuchte, ozonhaltige Preſsluft, deren Anwendung zur Einleitung der Keimung in dem Patente Nr. 47 662 angegeben ist, wird zweckmäſsig bis zur Beendigung der Keimung, bezw. des Wachstums des Malzes benutzt, indem man dieselbe jedesmal durch Druckluft aus einem Hahndruckventilator ersetzt, wenn die Temperatur des Malzes die zulässige Grenze erreicht hat. (Patentbl. **15**. 261. DRP. 73 541. 17/6. 93.; II. Zus.-Pat. zu 44 855. 4/12. 87. und I. Zus.-Pat. zu 47 662.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a/M., *Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin.* Das p-Amidodiphenylamin liefert, mit diazotierten Tetrazofarbstoffen gekuppelt, intensive, aufserordentlich echte Färbungen. Von solchen Farbstoffen kommen einerseits hauptsächlich die Diamin-farbstoffe aus Paradiaminen, wie Benzidin, und andererseits Amidonaphtolsulfosäuren, α-Naphtylamin und $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther und zugehörige Sulfosäuren in Betracht. Mehrere derartige Prodd. kommen unter den Bezeichnungen Diazurin, Diazoschwarz, Diazobraun, Nyanza- und Taboraschwarz, Zambesiblau in den Handel. Man färbt z. B. Baumwolle in alkal. Bade mit Diaminblauschwarz, diazotiert mit Hilfe von Nitrit und Salzsäure und färbt dann in einem Bade von salzsaurem p-Amidodiphenylamin dunkelblau aus. Die Ausführung des Patentes ist zum Teil von den Patenten Nr. 53 799, 59 523 und 65 262 abhängig. (Patentbl. **15**. 298. DRP. 73 460. 16. 2. 93.)

Ch. Steiner, Rappoltsweiler, Elsafs, *Färben und Drucken mit Anilinschwarz und analogen Farbstoffen.* Um eine gleichmäfsige und vollständige Entwickelung des Anilinschwarz zu erzielen, ohne die Festigkeit der Faser zu verringern, schlägt man vor oder beim Passieren des Färbebades unl. Ferro- oder Ferricyansalze der Schwermetalle, besonders Ferro- oder Ferricyankupfer auf der Faser nieder oder fügt diese Salze der Druckfarbe zu und verwendet, um ein unvergrünliches Schwarz direkt zu erhalten, nur eine zur vollständigen Oxydation des Anilins nicht hinreichende Menge Chlorat (z. B. Natriumchlorat) und enwickelt dann nachträglich die Farbe durch Dämpfen. Dieses Anilinschwarz soll nicht abrufsen und völlig unvergrünlich sein. (Patentbl. **15**. 278. DRP. 73 667. 10/3. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure.* Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 69 558 erhält man durch Sulfonierung der Acetyl-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure. Wird diese mit 3 Teilen Natronhydrat u. 1 Teil W. bei 170° verschmolzen, so bildet sich die α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure. Sie vereinigt sich mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen von grofser Echtheit, welche die wertvolle Eigenschaft besitzen, auf der Faser weiter diazotierbar zu sein. Mit salpetriger Säure entsteht eine orangegelbe Diazoverb., welche ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen kann. (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73 276. 3/1. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von gelben Farbstoffen der Akridinreihe.* Wird die beim Erhitzen von Fluorescein mit Ammoniak entstehende Verb. $C_{20}H_{15}N_3O_2$ in alkoh. Lsg. mit starken Mineralsäuren behandelt oder in Form von Salzen mit Halogenalkylen erhitzt, so geht sie in eosinartige Farbstoffe über, denen jedenfalls die Konstitution:



zukommt. Der Äthylester bildet ein orangefarbenes Pulver, das sich in W. und A. mit reingelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz löst. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit reingelber Farbe. Die (nicht zu verdünnte) wss. Lsg. giebt auf Zusatz von Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, auch Salpetersäure, einen gelbroten Nd., Natriumacetat, Soda, Ätznatron oder Ammoniak erzeugen in der wss. Lsg. einen orangegelben Nd. der Farbbase, welcher auf Zusatz von A. leicht wieder gelöst wird. Auch Ä., Bzl. etc. lösen ihn reichlich; durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure kann diesen Lsgg. der Farbstoff wieder entzogen werden. In seinen Färbeeigenschaften ist der Farbstoff sehr ähnlich dem Chrysanilin (Phosphin) und kann dasselbe in vielen Fällen mit Vorteil ersetzen. (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73334. 20. 2. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Azofarbstoffen mit m-Phenylendiaminsulfosäuren.* Im Gegensatz zu den säureunechten Kombinationsprodukte der in LIEBIG's Ann. **295**. 104 beschriebenen m-Phenylendiaminsulfosäure liefert eine neuerdings hergestellte Isomere bei der Kuppelung mit Diazoverbb. Azofarbstoffe, welche dem Echtgelb nahestehen und gleichzeitig geringe Empfindlichkeit gegen Säuren zeigen.

Die hier verwendete m-Phenylendiaminsulfosäure entsteht durch Einw. rauchender Schwefelsäure auf m-Phenylendiamin oder dessen Salze, wobei 2 Mol. Anhydrid auf 1 Mol. des Diamins angewendet werden müssen.

Als wertvoll werden dargestellt die Kombinationen mit den Diazoverbb. des Anilins, o- und p-Toluidins, m-Xylidins oder des Primulins. (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73 369. 9/7. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung von Rhodaminen in höher alkylierte, blaustichigere Farbstoffe.* Anstatt die (Bernsteinsäure- oder Phtalsäure-) Rhodaminbase, wie im Hauptpatent angegeben, in einem A. zu lösen und dann unter Zusatz von Mineralsäure zu erwärmen, kann man auch direkt die (salzsauren oder schwefelsauren) Salze der Rhodamine mit dem betr. A. auf etwa 150—180° erhitzen. (Patentbl. **15**. 266. DRP. 73 451. 15/3. 92.; Zus.-Pat. zu 71 490. 11/3. 92. — C. **94**. I. 128.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe.* Die Dialkylrhodamine der Patentschrift Nr. 48 731 lassen sich nach dem Verf. der Patentschriften Nr. 71 490 oder 73 451 in höher alkylierte (esterifizierte) Rhodamine überführen. Die mit Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol oder Glycerin hergestellten Farbstoffe färben tierische u. pflanzliche Fasern weit gelbstichiger, wie sämtliche bisher in den Handel gekommenen Rhodaminmarken. Wolle und Seide färben sie ähnlich wie Phloxin, die Färbungen sind jedoch bedeutend lichtechter, als die des letzteren. Ganz besonders eignen sie sich für tannierte Baumwolle, auf welcher sie Farbentöne erzeugen, wie sie in gleicher Schönheit und Echtheit mit den bis jetzt verwendeten Farbstoffen nicht erhalten werden können. Auch ungebeizte Baumwolle vermögen sie ähnlich wie Rhodamin S anzufärben. (Patentbl. **15**. 267. DRP. 73 573. 24/5. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung dialkylierter Rhodamine in höher alkylierte Farbstoffe.* Unterwirft man die dialkylierten Phtalsäurerhodamine (siehe Patentschrift Nr. 48 731) in Form ihrer Farbbasen der Einw. von Halogenalkylen bei nicht zu hoher Temperatur gemäfs dem Verfahran der Patentschrift Nr. 66 238, so gehen sie in neue Farbstoffe über, welche mit den nach Patentschrift Nr. 73 573 aus den Farbstoffsalzen u. Alkoholen erhältlichen identisch sind. (Patentbl. **15**. 301. DRP. 73 880. 24/5. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von carboxylierten Indigofarbstoffen.* Unterwirft man an Stelle der Anthranilsäure im Hauptpatent die 1. 2. 3-Amidophtalsäure, bezw. die aus derselben durch Chloressigsäure entstehende Glycindicarbonsäure der Einw. schmelzenden Alkalis, so erhält man einen carboxylierten Indigo. der sich aus der angesäuerten Lsg. der Schmelze in blauen Flocken ausscheidet. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 12% Anhydridgehalt bei 65° wird die Indigocarbonsäure sulfuriert. Das so erhaltene Prod. ist dem Indigocarmin sehr ähnlich, l. sich aber in W. mit wesentlich grünerer Farbe. Es färbt ungebeizte Wolle direkt, jedoch in viel grüneren Tönen als Indigocarmin. Bei Anwendung von Schwefelsäure mit höherem Anhydridgehalt lassen sich leichter lösliche Sulfosäuren erhalten, die auf Wolle in noch grünerer Nuance färben. (Patenbl. **15**. 283. DRP. 73 687. 11/6. 93.; Zus.-Pat. zu 56 273. 11/7. 90. — C. **91**. I. 144.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin-β-sulfosäuren.* Durch Nitrieren der α_1-Naphtylamin-β_3- und β_4-sulfosäuren erhält man gelbe Farbstoffe, welche dem in der Patentschrift Nr. 57 023 beschriebenen an Intensität und Reinheit überlegen sind. Man kann von dem Gemisch der beiden Säuren ausgehen oder auch die beiden Isomeren einzeln nitrieren. Die Salze der α-Nitro-α_1-naphtylymin-β_3-sulfosäure sind ebenso wie die der -β_4-sulfosäure intensiv gefärbt und in W. ll. Mit salpetriger Säure entstehen Diazoverbb., welche mit Phenolen in normaler Weise reagieren. (Patentbl. **15**. 266. DRP. 73 502. 5/3. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure.* Entsprechend dem durch das Hauptpatent geschützten Verf. erhält man durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure des Patentes Nr. 70 019 mit verdünnten Mineralsäuren schon bei 100—110° eine $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure. Die neue Säure ist in kaltem W. fast unl.; aus heifsem krystallisiert sie in langen, Nadeln; mit salpetriger Säure entsteht eine braungelbe, ll. Diazoverb., welche beim Kochen mit angesäuertem W. die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure S liefert. Durch

Kombination der Amidonaphtolsulfosäure mit Diazoverbb. erhält man sehr echte Farbstoffe. (Patentbl. **15**. 282. DRP. 73 607. 2/12. 92.; III. Zus.-Pat. zu 67 062. 16/12. 90. — C. **93**. I. 1056 und II. Zus.-Pat. zu 73 048.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von blauen Farbstoffen, den Sulfosäuren der sekundären Diamidoditolyloxyphenylcarbinole.* Man kondensiert nach dem Verf. des Patentes Nr. 46 384 m-Oxybenzaldehyd mit Monomethyl- oder -äthyl-o-toluidin, sulfiert die Leukobase mit Monohydrat und oxydiert mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lsg. Der Farbstoff wird durch Zusatz von Natriumsulfat abgeschieden; derselbe bildet eine kupferglänzende Masse und löst sich leicht in W.; die Lsg. ist blau gefärbt. Wolle und Seide färbt er in saurem Bade blau. (Patentbl. **15**. 283. DRP. 73 717. 9/7. 91.)

L. Durand, Huguenin & Cie., Hüningen i. E., *Darstellung von Thiodioxydiphenylmethansulfosäuren.* Beim Eintragen von Dioxydiphenylmethan in eine Auflösung von Schwefelsesquioxyd in konzentrierter Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren des Thiodioxydiphenylenmethans. Durch Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser, Neutralisation mit Kalk und Umsetzung mit Soda erhält man die in W. ll. Natronsalze in Form eines braunen Pulvers. Wird dieses Produkt mit 30%iger Schwefelsäure auf 130° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung der Sulfogruppen Thiodioxydiphenylmethan, dessen alkalische Lsg. im Gegensatz zu derjenigen der Sulfosäuren durch Mineralsäuren gefällt wird. Die neuen Körper lassen sich mit Diazoverbb. zu Farbstoffen vereinigen. (Patentbl. **15**. 217. DRP. 73 267. 30/12. 92.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure.* Während man bei Kuppelung der Diazoverbb. der sogen. Thioamidbasen mit den α-Naphtolsulfosäuren im allgemeinen nur unechte und technisch wertlose Nuancen erhält, hat sich gezeigt, daß man bei der Verwendung solcher α-Naphtolsulfosäuren, welche eine Hydroxyl- und eine Sulfogruppe in Metastellung enthalten, zu äußerst blauen und hervorragend echten Farbstoffen gelangt; daraus erklärt sich auch die Bedeutung der unter dem Namen „Erika" bekannten Kombination aus Thio-m-xylidin mit α-Naphtol-β_2 α_4-disulfosäure (*s*). Als besonders wichtig werden die Produkte aus Dehydrothio-p-toluidin, m-xylidin, -φ-cumidin, deren Sulfosäuren, ferner aus Primulinbase und Primulin mit der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure bezeichnet. Diese Farbstoffe erzeugen blaurote Töne von großer Lichtechtheit und Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien. (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73 349. 5/2. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus der α_1 α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure S, bezw. -disulfosäure S.* Es hat sich gezeigt, daß die in der Patentschrift Nr. 57 021 beschriebenen Farbstoffkombinationen sämtlich die wertvolle Eigenschaft besitzen, mit Metallsalzen feste u. beständige Lacke zu bilden. Sie verdanken diese Fähigkeit den in Peristellung befindlichen Hydroxylgruppen der verwendeten Dioxynaphtalindisulfosäure S. Die gleiche Eigenschaft zeigen auch die Azofarbstoffkombinationen mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S. Die Herstellung der Farbstoffe geschieht in der Regel unter Anwendung von essigsaurem Natron. Mit Hilfe dieser neuen Farbstoffe erzielt man beim Färben auf gewöhnlicher Wolle blaustichig rote, violette bis blaue Töne, auf chromgebeizter Wolle, sowie beim Druck mit Chromsalzen aber graue, violett bis blauschwarze und schwarze Nuancen, welche sich — wie die meisten Farbstoffe der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — durch große Lichtechtheit auszeichnen. (Patentbl. **15**. 266. DRP. 73 551. 6/12. 90.; Zus.-Pat. zu 57 021. 7/6. 90. — C. **91**. II. 511.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Alkylsubstitutionsprodukten der α_1 α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren.* Erhitzt man die α_1 α_4-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäuren in Form ihrer neutralen u. basischen Salze mit Alkylhalogenen oder -sulfaten, so gelingt es nur, einen Alkylrest einzuführen, und es entstehen auf diese Weise α_1-Alkyloxyd-α_4-naphtolsulfosäuren. Bei Anwendung von Benzylhalogen, bezw. -sulfat entstehen neben den Benzyloxynaphtolsulfosäuren noch die isomeren Dioxynaphtalinsulfosäurebenzylester. Das Verf. besteht darin, daß man die Dioxynaphtalinsulfosäuren mit den Alkylierungsmitteln auf etwa 100° in wss. Lsg. mehrere Stunden erhitzt. Die durch Kombination der Alkyloxy-

naphtolsulfosäuren mit Diazoverbb. entstehenden Farbstoffe sind gelber als die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylierten Dioxynaphtalinsulfosäuren und zeigen den Charakter der Naphtolfarbstoffe. Die Farbstoffe aus den Benzylestern hingegen sind blauer als die Dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffe und haben den Charakter der letzteren beibehalten. (Patentbl. **15**. 283. DRP. 73 741. 18/1. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Alizarincyaninreihe.* Die in der Patentschrift Nr. 72 204 beschriebenen, aus Polyoxyanthrachinonen u. Ammoniak entstehenden Farbstoff zeigen unter dem Einfluſs gewisser Reagenzien dieselben Umwandlungen wie jene nicht amidierten Farbstoffe. So gehen sie zum Teil, analog dem Alizarinbordeaux u. den Alizarincyaninen, beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Körper über, welche sich in ihren Eigenschaften und Rkk. genau wie die in der Patentschrift Nr. 66 153 charakterisierten Anthradichinone verhalten. Bisher wurde das amidierte Alizarinbordeaux und das amidierte Alizarinpentacyanin dem Einfluſs oxydierender Mittel unterworfen, wobei das Verf. zur Oxydation genau dasjenige des Hauptpatentes und seiner Zusätze ist, so daſs man nur in den daselbst gegebenen Beispielen das Alizarinbordeaux durch eine äquivalente Menge der amidierten Produkte zu ersetzen braucht. Die so erhaltenen Zwischenprodukte führt man in die Farbstoffe selbst durch Erhitzen mit W. oder verd. Säuren oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln über. (Patentbl. **15**. 301. DRP. 73 942. 20/1. 92.; Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90. — C. **92**. II. 343 und X. Zus.-Pat. zu 69 934. — C. **93**. II. 992.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen.* In dem Verf. des Hauptpatentes lassen sich an Stelle der Clève'schen α-Naphtylaminsulfosäuren auch Amidonaphtoläthersulfosäuren verwenden. Man gelangt so durch Kombination der Diazoverbb. der sog. Thioamidbasen mit diesen Amidonaphtoläthersulfosäuren, erneute Diazotierung der so dargestellten Amidoazoverbb. und Vereinigung mit den $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren zu technisch wichtigen Farbstoffen für ungebeizte Baumwolle von grüner bis gelbbrauner Nuance. (Patentbl. **15**. 322. DRP. 74 059. 6/4. 92. — I. Zus.-Pat. zu 69 265. 20/12. 92. — C. **93**. II. 744.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes die als mittlere Komponenten verwendeten Naphtylaminderivate durch die Amidonaphtole und Amidonaphtoläther, so erhält man ebenfalls wertvolle sekundäre Disazofarbstoffe für ungebeizte Baumwolle von violetten, grünen u. braunen Nuancen. Zur praktischen Verwendung eignen sich besonders diejenigen Farbstoffe, welche mit Hilfe der Sulfosäuren der sogen. Thioamidbasen hergestellt sind, da die von den unsulfierten Basen sich ableitenden Prodd. nahezu unl. sind. (Patentbl. **15**. 323. DRP. 74 060. 22/4. 92. — II. Zus.-Pat. zu 69 265. 20/12. 91. — C. **93**. II. 744 u. I. Zus.-Pat. zu 74 059 vorstehend).

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Säurefarbstoffen der Malachitgrünreihe.* m-Tolylaldehyd (K. 199—200°) kondensiert sich bei Ggw. von konz. Schwefelsäure mit sekundären u. tertiären aromatischen Basen zu Leukokörpern, welche sulfuriert und oxydiert, oder erst oxydiert u. dann sulfuriert, grüne bis blaugrüne Säurefarbstoffe liefern. In einer Tabelle sind die Rkk. für die Farbstoffe zusammengestellt, welche mittels Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl- oder Äthylbenzylanilin oder Methyl- oder Äthyl-o-toluidin erhalten werden. Die monoalkylierten Basen geben die blauesten, die benzylierten Basen geben die grünsten Nuancen (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73 303. 2/2. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des Farbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Der in der Patentschrift Nr. 70 885 beschriebene blauviolette Amidoazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und Chromotropsäure kann auch in der Weise dargestelllt werden, daſs man diazotiertes Acet-p-phenylendiamin mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_5$-disulfosäure kuppelt und den erhaltenen Farbstoff nach dem durch das Patent Nr. 70 345 geschützten Verf. mit Alkali oder Mineralsäure im offenen oder geschlossenen Gefäſs einige Stunden auf ca. 100° erhitzt. (Patentbl. **15**. 218. DRP. 73 321. 14/5. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Tetranitroanthrachryson.* Man löst behufs Nitrierung das Anthrachryson in ungefähr der zwölffachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure und läfst unter Kühlung die für vier Nitrogruppen berechnete Menge Salpetersäure in Form von Nitriersäure langsam zufliefsen. In dem Mafse als die Nitrierung fortschreitet, scheidet sich das Nitroprodukt als gelbe Krystallmasse ab. Um sicher zu sein, dafs alles Anthrachryson in die Nitroverb. übergeführt wird, erwärmt man zum Schlusse die ganze Reaktionsmasse auf ungefähr 80°. Nach dem Erkalten gieſst man auf Eis und verdünnt mit so viel W., dafs das abgeschiedene Nitroanthrachryson in der verd. Säure eben noch ungel. bleibt, und trennt dasselbe von der Säure durch Filtration. Aus reiner Eisessiglsg. kann es durch Fällen mit Chlf. in kleinen Kryställchen erhalten werden, die beim Erhitzen auf 280—300° sich explosionsartig zersetzen. Es bildet ein in A. unl. Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Die Salze des Nitroanthrachrysons explodieren ebenfalls beim Erhitzen. Chromgebezeizte Wolle färbt das Tetranitroanthrachryson in kräftigen braunen, alaungebeizte in kräftigen bordeauxbraunen Tönen an, die sich durch grofse Walkechtheit und Lebhaftigkeit auszeichnen. (Patentbl. **15**. 267. DRP. 73 605. 29/11. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure.* Die Dinitroanthrachrysondisulfosäure der Patentschrift Nr. 70 806 läfst sich durch Reduktion in wertvolle Beizenfarbstoffe überführen. Fürt man die Reduktion in alkal. Lsg. mittels Schwefelnatrium aus, so entsteht ein Farbstoff, der auf Chrombeize mit grüner Nuance zieht; reduziert man in saurer Lsg., am besten mit Zinnchlorid, so erhält man einen Farbstoff, der chromgebeizte Wolle in rein blauen Tönen anfärbt. Beide Farbstoffe lösen sich in heifsem W. und ziehen sowohl in saurem Bade auf Wolle, als auch auf Thonerde- oder Chrombeizen. (Patentbl. **15**. 283. DRP. 73 684. 2/4. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Nitrooxyanthrachinon.* Während das Dinitroanthrachinon von wss. Alkalien fast nicht angegriffen wird, läfst sich durch Einw. von alkoh. Kali- oder Natronlauge in der Wärme leicht ein Nitrooxyanthrachinon darstellen. Es bildet ein rötliches Pulver, das aus A. oder Eg. krystallinisch erhalten werden kann. Es schmilzt unscharf bei 165—170°; es soll zur Herstellung von Farbstoffen dienen. (Patentbl. **15**. 322. DRP. 73 860. 2/4. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und Dinitrodiäthoxydiphenylmethan.* In derselben Weise, wie o-Nitrophenol und o-Nitrophenetol lassen auch p-Nitrophenol u. p-Nitrophenetol nach dem Verf. des Hauptpatentes in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd zu den entsprechenden Diphenylmethanabkömmlingen sich vereinigen. Das so dargestellte Dinitrodioxydiphenylmethan schm. ungefähr bei 230°, das Dinitrodiäthoxydiphenylmethan bei 217—218°. (Patentbl. **15**. 322. DRP. 73 946. 26/2. 93. — I. Zus.-Pat. zu 72 490. 16/2. 93. C. **94**. I. 751.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und von Dinitrodiäthoxydiphenylmethan.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes lassen auch m-Nitrophenol und m-Nitrophenetol mittels Formaldehyd zu Diphenylmethanabkömmlingen sich kondensieren. Das so dargestellte Dinitrodioxydiphenylmethan schmilzt bei 110°, das Dinitrodiäthoxydiphenylmethan bei 85—90°. (Patentbl. **15**. 322. DRP. 73 951. 23/3. 93. — II. Zus.-Pat. zu 72 490. 16/2. 93. C. **94**. I. 751, u. I. Zus.-Pat. zu 73 946 vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* Werden in den einzelnen Phasen des im Patent Nr. 46 384 angegebenen Verfahrens statt der dort genannten alkylierten die benzylierten Basen angewendet, so entstehen ebenfalls echte Säurefarbstoffe. Die vom Benzylanilin u. Dibenzylanilin sich ableitenden Farbstoffe färben Wolle blaugrün, der vom Benzyl-o-toluidin sich ableitende blau. (Patentbl. **15**. 302. DRP. 74 014. 6/6. 93. — III. Zus.-Zat. zu 46 384. 18/8. 88. — C. **89**. I. 832 und II. Zus.-Pat. zu 71 156. — C. **94**. I. 364.)

Schlufs der Redaktion: den 5. Juni 1894.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band I. Nr. 26. 27. Juni.

Apparate.

Soxhlet, *Vakuumverdampfapparat für Laboratoriumszwecke.* Viele Lsgg. vertragen nicht die hohe Verdampfungstemperatur auf dem Wasserbade, auch erfordert es zu viel Zeit, bis zur Sirupdicke einzudampfen. Mit dem im Folgenden zu beschreibenden Apparate kann man pro Stunde 4 l W. bei 32—35° C. verdampfen.

Der Glaskolben *A* dient als „Vakuumpfanne" und steht auf dem ausgeweiteten Rande des kupfernen Wasserbades *B*. Die Birne *C* stellt den Übersteiger dar und trägt die Nachziehvorrichtung mit dem Schraubenquetschhahn *D*. Der mit Spiraleinlage versehene Gummischlauch *E*, das „Brüdenrohr", verbindet den Übersteiger

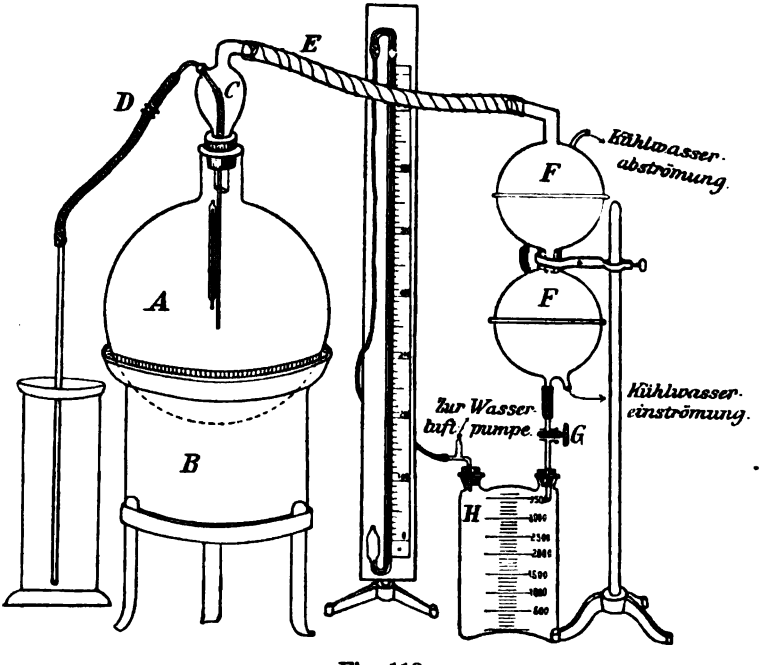


Fig. 113.

mit dem aus zwei Kugelkühlern bestehenden Kondensator *F*, welcher durch das Hahnrohr *G* mit der WULFF'schen Flasche *H* verbunden ist, deren zweiter Tubulus mit einer KÖRTING'schen Wasserluftpumpe und mittels eines T-Stückes mit einem Quecksilbermanometer in Verb. steht. Nachdem der Hahn *D* geschlossen und der Glashahn *G* geöffnet wurde, setzt man die Wasserluftpumpe in Thätigkeit. Ist der Apparat genügend evakuiert, so wird der Hahn *D* geöffnet und so viel Fl. aus dem

Cylinder in den Kolben gezogen, dafs das Niveau derselben 1—3 cm über dem Kupferring steht. Stark schäumende Fll. müssen einige Zeit kalt evakuiert werden. Nachdem man den Wasserleitungshahn zur Speisung des Kugelkühlers geöffnet hat, erhitzt man das halb volle Wasserbad zum lebhaften Sieden, worauf auch die Fl. im Kolben zu kochen beginnt. Es ist nicht gut, die ganze zu verdampfende Fl. auf einmal in den Kolben einzufüllen, sondern man zieht in dem Mafse Fl. nach, als das Kondensat in die WULFF'sche Flasche eintritt. Ist diese gefüllt, so schliefst man den Glashahn *G*, zieht den Stöpsel aus dem 2. Tubulus und entfernt das Kondensat mittels eines Hebers, worauf wieder die Verb. mit der Luftpumpe hergestellt wird. Ist die Luftleere erneuert, so wird der Hahn *G* geöffnet, und das unterdessen im Zwischenraum des Kugelkühlers angesammelte Kondensat fliefst in die Fl. Die Wärme des Dampfes aus dem siedenden Wasserbade wird vollständig auf die zu verdampfende Fl. übertragen, so dafs kein Dampf aus dem Wasserbade entweicht, u. der flüssigkeitsfreie Kolbenteil sich kalt anfühlt. Will man bei 24—26°C. abdampfen, so mufs man die WULFF'sche Flasche mit Eis und NaCl überdecken. Mit diesem Apparate kann man Essigsäure vollständig aus wss. Lsgg. entfernen, was bisher nicht gelang. Der Apparat ist von JOHANNES GREINER in München zu beziehen. (Chem. Ztg. **18**. 721—22. 16/5.) MUHLERT.

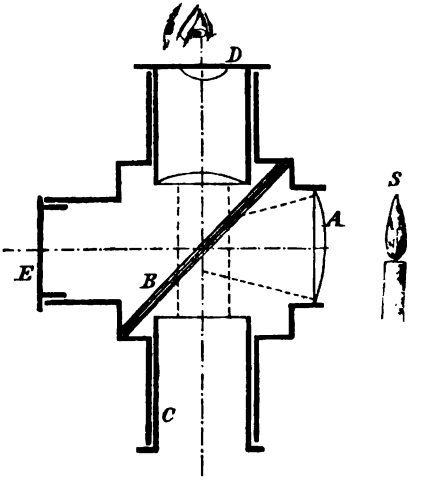


Fig. 114.

M. de Thierry, *Über ein Monochromatoskop.* Der Apparat gestattet, die Farbe von Pulvern in Beleuchtung mit monochromatischem Licht zu sehen; eine kleine Metallkammer von 45 cm Kante besitzt vier seitliche Öffnungen. Die eine (*A*) ist mit einer plankonvexen Linse versehen, die zweite (*E*) trägt den Objektträger aus Platin; *D* u. *C* kann nach Belieben mit einem Okular oder einer Kapsel verschlossen werden. Hinter der Linse *A* befinden sich Schieber *V* und *V'*, um beliebige achtwinklige Öffnungen zu erzielen. Die Beleuchtung u. Beobachtung wird durch einen Okularerleuchter *B* von CORNU erzielt, der die Kammer diagonal durchschneidet und aus vier dünnen Spiegeln besteht. Der Apparat wird entweder mit der Öffnung *A* an ein Spektroskop geschraubt, indem mittels der Schieber die gewünschte Lichtart herausgeschnitten wird, oder aber mit monochromatischem Lichte (z. B. Na-Flamme) beleuchtet. Bei Aufsuchung der gewünschten Spektralfarbe, die zur Beleuchtung

dienen soll, befindet sich das Okular in der Öffnung *E*, zur Beobachtung des Pulvers wird es in *D* eingesetzt. — Vf. gedenkt, den Apparat zur Prüfung von Nahrungsmitteln, Drogen und dergl. zu verwenden; Körper, die im Sonnenlichte scheinbar gleiche Farbe besitzen, unterscheiden sich wesentlich im monochromatischen Lichte. (C. r. **118**. 636—38.) NERNST.

Anorganische Chemie.

J. Brunhes und **J. Dussy**, *Die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels.* Nach den älteren Unterss. von DUMAS (1827) und von ST. CLAIRE DEVILLE (1856) nimmt die Fl. des geschmolzenen Schwefels mit steigender Temperatur vom F. angefangen allmählich ab, und dieser Zustand der Zähflüssigkeit erreicht bei 180° ein Maximum. Weder DUMAS, noch DEVILLE haben über die Methode, nach der sie ihre Resultate erhielten, etwas mitgeteilt. Vff. haben daher die Bestimmungen wiederholt, indem sie die Zeit bestimmten, die ein und dieselbe Schwefelmenge bei verschiedenen Temperaturen braucht, um eine Kapillarröhre zu durchfliefsen. Die Röhre ist hinreichend fein und lang, um die Gesetze von POISEUILLE anwenden zu können. Die bisher ausgeführten Bestimmungen zeigten zunächst, dafs die Fl. des Schwefels wie die jeder anderen geschmolzenen Substanz wächst. Die Schnelligkeit, mit welcher der Schwefel durchfliefst, steigt, mit dem F. angefangen, bis zu 156—157°. Von diesem Punkte angefangen, nimmt die Fl. schnell ab, und schon bei 162° ist die Zähflüssigkeit so grofs geworden, dafs durch die 1 mm weite Röhre und bei einem Drucke von 700 mm Quecksilber überhaupt nichts mehr abfliefst. Mit steigender Temperatur erfährt der Schwefel bekanntlich weitere Veränderung, welche die Vff. später noch untersuchen wollen.

Setzt man die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels bei 115,5° gleich 1, so ist die des Schwefels bei 156° ca. 1,8. Läfst man Olivenöl bei 25,5° durch dieselbe Kapillare fliefsen, so findet man, dafs der Schwefel bei 115,5° etwas mehr als 10-mal so schnell hindurchfliefst, wie das Öl, wenn man in dem Kapillarrohr gleiche Höhen der beiden Substanzen, Öl und Schwefel, mit einander vergleicht. (C. r. **118**. 1045—46. [7/5.*].) SACHSSE.

H. Droop Richmond, *Die Bestimmung der Konzentration von Schwefelsäuren.* Eine reine Säure, die nach D. 1,8429 und nach der Menge des daraus bereiteten Ammoniumsulfates 96,60—96,69% H_2SO_4 enthielt, wurde mit gewogenen Mengen W. auf 94,92—91,76% verdünnt, und D. wurde festgestellt. Berechnet man aus D. die Konzentration der ursprünglich angewandten Säure, so erhält man, wenn man der Rechnung die Tabellen von LUNGE und ISLER (**90**. I. 705) zu Grunde legt, Zahlen, die regellos zwischen 96,14 und 96,40 schwanken, während nach der vom Vf. (**90**. II. 200) auf Grund der Verss. von PICKERING berechneten Tabelle die Konzentration sich zu 96,58—96,66 ergiebt. Ähnliches wurde für 100%ige Gemische aus rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure nachgewiesen. Immer zeigten sich die Tabellen von LUNGE u. ISLER unzuverlässiger, als die des Vfs. (Chem. News **69**. 236. 18/5.) BODLÄNDER.

Lord Rayleigh, *Über eine bei Bestimmungen der Dichte von Stickstoffgas auftretende Anomalie.* Wie der Vf. (**93**. I. 1058) mitteilte, erhielt er für D. des Stickstoffes, welcher durch Verbrennung eines Gemisches von Ammoniak und Luft erhalten worden war, um 0,1% niedrigere Resultate, als für Stickstoff, der durch Entfernung des Sauerstoffes aus der Luft mit Kupfer gewonnen wurde. Der durch Oxydation von Ammoniakgas mit reinem Sauerstoff erhaltene Stickstoff war sogar $^1/_2$% leichter als der nur aus Luft gewonnene. Die Ursache der Abweichungen konnte auch durch

erneute Verss. nicht erkannt werden. Für den aus Luft gewonnenen Stickstoff ergab sich dieselbe Dichte, wenn der Sauerstoff durch heifses Kupfer entfernt wurde oder, wie in neueren Verss., durch heifses Eisen oder auf kaltem Wege durch ein Gemisch von gebranntem Kalk und Ferrosulfat. Die drei Mittelzahlen für das Gewicht des Kolbeninhaltes des nach diesen drei Methoden erhaltenen Stickstoffs sind 2,31026, 2,31003 und 2,31020. Dafs der aus Luft erhaltene Stickstoff durch Beimengung unabsorbierten Sauerstoffs zu schwer erschienen ist, ist in Anbetracht der Versuchsanordnung auszuschliefsen; auch hätte, um die Dichte so weit zu erhöhen, etwa ein Sechstel des gesamten Sauerstoffes der Luft der Absorption entgehen müssen. Andererseits ist die Annahme, dafs der aus Ammoniak erhaltene Stickstoff Beimengung eines leichteren Gases enthielt, gleichfalls höchst unwahrscheinlich. Als leichtere Gase konnten nur in Betracht kommen NH_3, Wasserdampf oder Wasserstoff. Aber diese Gase mufsten nach der ganzen Anordnung der Versuche vollständig zerstört oder absobiert sein. Dafs etwa gebildeter Wasserstoff vollständig durch das heifse Kupferoxyd oxydiert wird, geht aus Verss. hervor, in welchen dem Gase absichtlich Wasserstoff beigemengt wurde, ehe es das Kupferoxydrohr passierte, ohne dafs sich das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes verminderte. Das niedrige Gewicht des aus Ammoniak erhaltenen Stickstoffes besitzt auch das Gas, welches aus anderen Stickstoffverbb., nämlich aus Stickoxyd, Stickoxydul und Ammonnitrit gewonnen wurde. Der gleiche Apparat diente für die Oxydation des Ammoniaks, wie für die Reduktion der Stickoxyde. Die Gase wurden erst durch erhitztes reduziertes Eisen geleitet, dann in H_2SO_4 gewaschen, darauf in einem Kupferoxydrohr erhitzt, wieder in H_2SO_4 gewaschen, zum Nachweis von Stickoxyd durch eine Ferrosulfatlsg., zum Nachweis von NH_3 durch Nessler'sche Lsg. geleitet und darauf, wie früher beschrieben, getrocknet. Während das mittlere Gewicht eines Kolbeninhaltes (1813,52 ccm) Stickstoff, der aus Luft gewonnen wurde, 2,31026 beträgt, wiegt der Stickstoff aus Stickoxyd im Mittel aus vier Verss. 2,30008, der aus Stickoxydul im Mittel aus zwei Verss. 2,29904, der aus Ammoniumnitrit im Mittel aus zwei Verss. 2,29869. **Es ist also der aus chemischen Verbb. abgeschiedene Stickstoff durchschnittlich $^1/_2$% leichter als der aus der Luft erhaltene.** — Durch stille elektrische Entladungen wird weder der aus Luft, noch der aus Stickoxydul erhaltene Stickstoff im Gewicht verändert. Auch nach achtmonatlicher Aufbewahrung des aus Sauerstoff u. Ammoniak erhaltenen Stickstoffs war derselbe nicht schwerer geworden. (Royal Society; Chem. News **69**. 231—32. 18/5.) Bodländer.

Robineau und **Rollin**, *Über Kohlenstofftetrajodid-, bromid u. -chlorid. Kohlenstofftetrajodid.* Läfst man Natriumhypochlorit auf eine soda-alkal. KJ-Lsg. einwirken und giebt genügend Aceton zu, so hat das sich bildende CHJ_3 eine gelblich-weifse Farbe, die jedoch umsomehr orange wird, als das Hypochlorit konzentrierter, und die KJ-Lsg. stärker alkal. ist. Die Färbung wird durch eine Spur CJ_4 verursacht. In der Kälte geht die Rk. sehr langsam und unvollständig vor sich, 40—50° C. ist die günstigste Temperatur. Das CHJ_3 wird allmählich orange, ziegel- und karmoisinrot. Die Rk. verläuft nachfolgend:

$$1.\quad CHJ_3 + 4NaOH = 2H_2O + 3NaJ + HCO_2Na,$$
$$2.\quad NaClO + KJ = KCl + NaOJ,$$
$$3.\quad NaOJ + CHJ_3 = CJ_4 + NaOH.$$

Gute Resultate erhält man, wenn man in einem Kolben eine Lsg. von 10 g KJ, 25 ccm Soda von 36° B. u. 100 ccm W. auf 80—90° erhitzt. Dann giebt man 1 ccm wss. Acetonlsg. zu und gieſst auf einmal unter guter Rührung 50 ccm NaClO von 45% zu. CJ_4 fällt in roten dichten Flocken aus. Aus $CHCl_3$-Lsg. krystallisiert CJ_4 in granatroten Oktaedern, durch rauchende HNO_3 wird es zerstört, durch Natriumhydrosulfit reduziert.

Kohlenstofftetrabromid. Giebt man zu einer Lsg. von Hypobromit, welches einen Überschufs von Soda enthält, Aceton bis zur Entfärbung, so erhält man $CHBr_3$ und eine beträchtliche Menge CBr_4. Erhitzt man eine stark alkal. Lsg. von NaOBr auf 70—80° C. und giebt eine zur Entfärbung nicht genügende Menge von Aceton hinzu, so erhält man beim Abkühlen weifse Flocken von CBr_4. Mit einem Überschufs von Aceton erhält man überhaupt nur $CHBr_3$. CBr_4 kann auch dargestellt werden, wenn man ein Hypochlorit in der Wärme behandelt mit einer alkal. Lsg. von KBr, die wenig Aceton enthält.

Kohlenstofftetrachlorid. Wirkt ein Hypochlorit und Soda bei 60—70° C. auf $CHCl_3$ ein, so bildet sich eine gröfsere Menge CCl_4. Ein besseres Resultat wird erzielt, wenn Hypochlorit und Soda auf sehr wenig Aceton einwirken. Es bildet sich zuerst $CHCl_3$, nach einer gewissen Zeit, ist jedoch dieses verschwunden, und es bleibt fast reines CCl_4 zurück. War zuviel Aceton da, so bildet sich eine Mischung von $CHCl_3$ u. CCl_4. Die Rk. geht am besten nach folgenden Verhältnissen: 2000 NaClO von 45%, 200 Soda von 36° B. u. 16 Aceton. Man erhitzt durch 3 Stdn. am Rückflufskühler. Die Ausbeute ist sehr gering, ungefähr 10—15 g CCl_4. Das Kohlenstofftetrachlorid ist charakterisiert durch seinen K., seine Dichte, seinen Geruch, durch seine Indifferenz gegenüber Soda im zugeschmolzenen Glasrohre und seine Unlöslichkeit in einer wss. gesättigten Lsg. von CCl_4. Die Wirkung eines Hypochlorits und Soda auf CHJ_3, $CHBr_3$ u. $CHCl_3$ ist stets dieselbe, es bilden sich in allen 3 Fällen die vierfach substituierten Derivate. Nachweis des CCl_4 im Chlf.: 1. Man giebt in eine Glasröhre 1 ccm des zu prüfenden $CHCl_3$, 10 ccm Soda von 36° B. und 10 ccm W., schmilzt die Röhre zu u. erhitzt auf 100° C. durch 7—8 Stdn. War das Chlf. rein, so ist die Fl. homogen. Bilden sich ölige, unl. und dichtere Tropfen, als die kalte Fl., so wird dadurch ein verdächtiges Produkt angezeigt. Man kann so noch 1% CCl_4 im $CHCl_3$ nachweisen. 2. Man giebt in einen Kolben 400 ccm gesättigte, wss. Lösung von CCl_4, fügt dann 1 ccm $CHCl_3$ zu und schüttelt tüchtig durch. War das $CHCl_3$ rein, so ist die Lsg. klar, enthielt es jedoch CCl_4, dann bilden sich ölige Tropfen oder eine Trübung. Man kann derart noch 0,1% CCl_4 nachweisen. (Mon. scient. **13**. 341—42.) MUHLERT.

C. Guldensteeden Egeling, *Einwirkung von Wasser auf Metalle.* Vf. untersuchte die Einw. von W. auf Kupfer, verzinktes und verzinntes Eisen u. verzinntes Kupfer. Am besten verhielt sich letzteres, am schlechtesten verzinktes Eisen. Ein Überstreichen mit Harzlack genügt mit Ausnahme von verzinktem Eisen bei allen Metallsorten zum Schutze gegen die Einw. des W. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 133—36. 11/5.) MUHLERT.

Wilmot Holt und **W. Edgar Sims**, *Über die Oxydation von Alkalimetallen.* Durch vollkommen trockenen Sauerstoff werden Kalium u. Natrium nicht angegriffen und können, ohne Oxydation zu erleiden, in einer Atmosphäre dieses Gases destilliert werden. Bei der Oxydation durch Sauerstoff geht *Lithium* in die Verb. Li_2O über. *Natrium* bildet nur unter gewissen Bedingungen das Monoxyd Na_2O, vom *Kalium* kann das Monoxyd K_2O auf keine Weise erhalten werden. Die letzten Oxydationsprodukte sind beim Lithium das Monoxyd mit geringen Spuren eines Superoxydes, beim Natrium das Dioxyd, Na_2O_2, u. beim Kalium das Tetroxyd, K_2O_4. Das Kaliummonoxyd kann auch durch Oxydation von Kalium mittels irgend eines Stickoxydes nicht erhalten werden. Aufser den erwähnten Verbb. sind unter gewissen Bedingungen existenzfähig K_2O_3 und K_2O_8. Kalium und Natrium bilden bei der Oxydation durch Stickoxyd oder Stickstoffsuperoxyd Gemische von Nitriten und Nitraten. Die Vff. halten es für wahrscheinlich, das Rubidium und Cäsium noch höhere Oxyde geben als das Kalium. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 239. 18/5.) BODL.

M. Hoehnel, *Über das Verhalten des Natriumsuperoxydes gegen Jod und Blei-*

oxyd. Jod wird durch Natriumsuperoxyd bei vorsichtigem Erhitzen glatt in das wl. *saure Natriumperjodat*, $Na_2H_3JO_6$, übergeführt. Auch Jodnatrium liefert beim Erhitzen mit Na_2O_2 dieses Perjodat. — Bleioxyd mit W. angerührt und mit Na_2O_2 versetzt, geht in *Natriummetaplumbat*, $Na_2PbO_3 + 4H_2O$, über, welches durch W. in das gelbe *saure Natriummetaplumbat*, $NaHPbO_3 + 3H_2O$, verwandelt wird. Durch weitere Behandlung mit W. oder mit verd. Säuren entsteht PbO_2. — Um Pyrite mit Na_2O_2 aufzuschliefsen, erhitzt Vf. dieselben mit 6 Teilen Na_2O_2 und 1 Teil wasserfreier Soda. (Arch. d. Pharm. **232**. 222—25. 29/4. [im Februar] Breslau Chem. Pharm. Univ. Institut.) FROMM.

Max Gröger, *Über die Oxydationsstufe des Mangans in den bei der Reduktion des Kaliumpermanganats entstehenden Niederschlägen.* Die bei der Reduktion des Kaliumpermanganats in alkal. oder neutraler Lsg. entstehenden Ndd. gehen beim Übergiefsen mit Jodkaliumlsg. und darauf folgendem Ansäuern mit verd. HCl alle leicht unter Jodabscheidung in Lsg. Versetzt man nun Kaliumpermanganatlsg. mit überschüssigem Kaliumjodid und Salzsäure und mifst das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat, reduziert darauf ein gleiches Volum derselben Lsg. und behandelt den abgeschiedenen Nd. auf gleiche Weise, so giebt das Verhältnis der verbrauchten Volume Thiosulfat das Verhältnis des wirksamen Sauerstoffes im Permanganat zu dem des Nd. an, vorausgesetzt, dafs das gesamte Mangan in den Nd. übergeht. Befindet es sich in demselben als Superoxyd, so mufs nach den Gleichungen:

$$Mn_2O_7 = 2MnO + O_5$$
$$\text{und } 2MnO_2 = 2MnO + O_2$$

das Volumverhältnis 5 : 2 gefunden werden. Die Verss. wurden mit zwei Permanganatlsgg. ausgeführt, welche im Liter 10, resp. 1 g $KMnO_4$ enthielten, und ergaben folgendes Resultat:

Reduktionsmittel	Lösung I. (1 : 100)		Lösung II. (1 : 1000)	
	neutral	alkalisch	neutral	alkalisch
Natriumsulfit	1,98	1,83	1,82	1,99
Natriumthiosulfat	1,59	2,00	1,65	1,86
Kaliumjodid	1,98	2,00	1,95	1,98
Kaliumarsenit	—	1,00	—	1,44
Methylalkohol	1,77	1,86	1,96	2,00
Äthylalkohol	1,81	1,97	2,00	1,97
Amylalkohol	1,93	1,99	2,00	2,00
Glycerin	1,35	1,66	1,57	1,69
Aceton	—	1,59	—	1,78
Oxalsäure	1,33	—	1,20	—

Die Tabelle giebt die Volume der Thiosulfatlsg. an, welche die durch die Ndd. ausgeschiedenen Jodmengen beanspruchen, wenn das durch die $KMnO_4$-Lsg. direkt ausgeschiedene Jod 5 Vol. derselben Lsg. braucht. Danach ist ersichtlich, dafs in allen untersuchten Fällen die Stärke der $KMnO_4$-Lsg. u. ihr Gehalt an Alkali bald gröfseren, bald geringeren Einfluſs auf die Zus. des Nd. hat. Eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit läfst sich nicht erkennen. Auch die Reaktionstemperatur ist auf den Sauerstoffgehalt der Ndd. nicht ganz ohne Einfluſs. Wahrscheinlich bestehen dieselben aus Gemengen verschiedener Manganoxyde mit Kali. Bei der Reduktion der verd. neutralen $KMnO_4$-Lsg. II. mit Alkoholen wurde eine im auffallenden Licht trübe, im durchscheinenden Licht klare, kaffeebraune Fl. erhalten, welche vermutlich ein Kaliummanganit in kolloidalem Zustande enthält. Dieselbe schied beim Zusatz

von H_2SO_4-, KOH- oder KCl-Lsg. sofort einen dunkelbraunen Nd. aus. (Chem.-Ztg. **18**. 743—44. 19/5.) MEYER.

K. J. Bayer, *Ein neues Element?* Vf. erhielt bei genauer Unters. jenes Teiles des französischen Bauxits, der beim Glühen mit Soda in wss. Lsg. geht, einen Körper, der Rkk. zeigt, die mit keinem der bekannten Elemente übereinstimmen. Die charakteristischen Verbb. dieses Elementes scheinen jene zu sein, in welchen es als Metallsäure fungiert. Die Metallsäure selbst ist ein gelbbrauner, nicht schmelzbarer Körper, der sich in W. mit goldgelber Farbe löst. In der Lsg. des Ammoniumsalzes erzeugt starkes NH_3 einen dunkelgrünen Nd., welcher sich beim Erwärmen wieder auflöst. In solchen Lsgg. erhält man folgende Rk.

$BaCl_2$, einen grünlichgelben Nd., in S. mit gelber Farbe l.

Quecksilberoxydullsg., einen hell strohgelben Nd., in HNO_3 l.

$AgNO_3$ einen grünlichen Nd., l. in NH_3 und HNO_3. •

Magnesiamixtur, nach einigem Stehen einen krystallinisch grünen Nd.

Molybdänreagens, in mit HNO_3 angesäuerter Lsg. beim Erwärmen einen weißlichen Nd. Sehr unvollkommene Fällung.

H_2S, in die alkal. Fl. eingeleitet, giebt das Sulfosalz, das intensiv rot ist. In saurer Lsg. giebt H_2S keinen Nd.

Wasserstoffsuperoxyd giebt keinen Nd. oder Farbenveränderung (Unterschied von Vanad).

Ferrocyankalium, ein sehr empfindliches Reagens auf Vanad und Molybdän in saurer Lsg., giebt hier weder Nd., noch Färbung. Das Atomgewicht ist wegen Mangel an Material bisher nicht festgestellt worden. (Chem.-Ztg. **18**. 671—72. 9/5.) MUHLERT.

Organische Chemie.

C. Böttinger, *Über das Verhalten von Dichloressigsäure gegen Ammonsulfhydrat.* Bei dieser Rk. entsteht neben einem zersetzlichen Sirup, welcher H_2S abspaltet, *Thioglyoxylsäure*, $C_2H_2(SH_2O)O_2$, F. 88—89°, welche mit Blei- und Silbersalzen Salze liefert. Nebenbei geht die Dichloressigsäure in Glyoxylsäure über, welche unter dem Einfluß des NH_3 in Oxalsäure und Glykolsäure verwandelt wird. Die Glykolsäure vereinigt sich mit der Thioglyoxylsäure zu einer neuen Verb., F. 94—95°. (Arch. der Pharm. **232**. 244—48. 29/4. 4/4. Darmstadt. Chem. Techn. Privat-Lab.) FROMM.

Otto Frank, *Eine oxydative Spaltung der Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Fermente.* Die Salze der höheren Fettsäuren — Ölsäure und Stearinsäure, wahrscheinlich auch der Palmitinsäure — erleiden bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einw. des O der Luft eine Zers., die besonders hervortritt, wenn die gebildeten Zersetzungsprodukte — höher oxydierte Säuren — durch Extraktion entfernt werden. Die Thatsache ist nach manchen Gesichtspunkten beachtenswert. Einerseits für die Analyse des Ätherextrakts der tierischen Gewebe, im besonderen der Trennung des Cholesterins von den Fetten nach der HOPPE-SEYLER'schen Methode, die Fette zu verseifen und nachträglich mit Ä. zu extrahieren. Diese Methode liefert stets zu hohe Resultate. Als Grund nahm man bisher die Löslichkeit der Seifen, namentlich der ölsauren in Ä. an. Nach der vorliegenden Unters. erscheint dieser Umstand nebensächlich für die Genauigkeit der Analyse, da er durch Anwendung von in Ä. unl. Salzen, z. B. des Silbersalzes, ausgeschlossen werden kann. Vielleicht läßt sich durch Anwendung basischer Salze die Oxydation der Säuren einschränken. Außerdem dürfte nach dem Vf. der Prozeß zur Erweiterung unserer Kenntnisse vom Abbau der Fette im Tierkörper dienen und die Theorien über das Ranzigwerden der Fette beeinflussen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 51—57. 7/5. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

F. Anderlini, *Anhydride der Korksäure, Azelaïnsäure und Sebacinsäure.* Man erhält das *Korksäureanhydrid*, indem man 1 Teil Korksäure, F. 139—140°, mit ihrem 7—8-fachen Gewicht Acetylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung kocht. Das überschüssige Acetylchlorid wird dann aus der Retorte abdestilliert und der Rückstand mit sd. Benzol aufgenommen. Die abgekühlte Lsg. wird mit Petroleum, K. 40—60°, gefällt, der Nd. wird dann getrocknet u. zur weiteren Reinigung wieder in lauwarmem Bzl. gelöst. Das Korksäureanhydrid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 62—63° schm., swl. in sd. W., bis es sich endlich auflöst und beim Erkalten als Korksäure wieder krystallisiert. In warmem Bzl. ist das Anhydrid l., in k. Bzl. wl., fast unl. in Ä. — *Azelaïnsäureanhydrid* wurde wie das Korksäureanhydrid dargestellt, es schmilzt bei 52—53°, und ist in Bzl. viel löslicher, als das Korksäureanhydrid. Beim Kochen mit Wasser bleibt es auch lange ölförmig, bis es endlich unter gleichzeitiger Umwandlung in die Säure verschwindet. — *Sebacinsäureanhydrid* wurde ebenfalls in der gewohnten Weise erhalten, dasselbe schmilzt bei 78 bis 79° und ist ll. in Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 393—96. [15/4.*].) SACHSSE.

A. Richardson, *Die Einwirkung des Lichtes auf Oxalsäure.* Bei der Belichtung von Oxalsäure entsteht außer CO_2 auch Wasserstoffsuperoxyd, dessen Ggw. durch die Rk. mit Titansäure und mit Chromsäure nachgewiesen wurde. Kohlenoxyd oder Zwischenprodukte bilden sich bei der Oxydation der Oxalsäure nicht; vielmehr wird deren gesamter Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiert. Bei Zunahme der Konzentration der Oxalsäure nimmt die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds zu, das Verhältnis des entstandenen Superoxyds zur zers. Säure nimmt aber ab. Im Dunkeln ist Wasserstoffsuperoxyd in Oxalsäurelsgg. beständig, im Licht ist es ziemlich beständig bei Ggw. von Sauerstoff, wird aber sehr schnell bei Abwesenheit desselben zers. (J. Soc. Chem. Ind. [19/4.*]; Chem. News **69**. 226—27. 11/5.) BODLÄNDER.

Max Pusch, *Über Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure.* I. *Isobernsteinsäure* stellt Vf. aus 50 g α-Brompropionsäureäther, 50 g fein gepulvertem KCN und 50 g 50%ig. A. durch 15-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade und darauf folgendes Verseifen mit KOH, Neutralisieren, Eindampfen, Ansäuern und Ausschütteln mit Ä. dar und reinigt die Säure über die Bleiverb. Die von KRESTOWNIKOFF bei einem ähnlichen Verf. erhaltene Parakrylsäure erhält Vf. nicht. Die Isobernsteinsäure schm. bei 134°, l. sich in W. im Verhältnis 1 : 1,1, ist ll. in A., Ä. und Eg., wl. in Benzol, ihr neutrales Kaliumsalz verliert sein H_2O erst bei 140° vollständig, das saure Salz verliert bei 100° kein W., auch das neutrale Natriumsalz wird bei 100° noch nicht wasserfrei, das saure bildet einen Sirup. Das saure Ammoniumsalz krystallisiert gut, trübt sich aber an der Luft vermutlich unter Verlust von NH_3, das nach verschiedenen Methoden dargestellte Calciumsalz krystallisiert nach Vf. mit H_2O (RICHTER giebt H_2O, BYK $^1/_2H_2O$ an) und verliert bei 200° sein W. ohne Zers., das Bariumsalz verliert erst bei 140—150° völlig $3H_2O$, das Zinksalz verliert sein H_2O nur schwer und bräunt sich bei 150° noch nicht, das Bleisalz ist wl. in W. Das neutrale Silbersalz entsteht, entgegen der Angabe von BYK, aus der Lsg. von der Säure u. Silbernitrat erst beim Zusatz von NH_3, das Kupfersalz verliert $4H_2O$ gegen 120°. — II. *Isoäpfelsäure*, nach SCHMÖGER aus Monobromisobernsteinsäure und Silberoxyd dargestellt, zeigt im ganzen die von SCHMÖGER und BRUNNER beobachteten Eigenschaften, sie sintert bei 137° und schm. bei 140° unter Aufbrausen, ihr Bariumsalz verliert $2H_2O$ bei 120°, ihr Silbersalz ist wl. in W. und sehr lichtempfindlich, ihre Zersetzungsprodukte beim Erhitzen sind CO_2 und Milchsäure. Von den Angaben SCHMÖGER's über die Isoäpfelsäure, $H_2C.CHOH.(COOH)_2$, weichen die BÖTTINGER's über eine Säure, *Methyltartronsäure*, welcher dieselbe Konstitution zukommen soll, ab. BÖTTINGER ließ Brenztraubensäure auf Cyankalium wirken und isolierte ein

Zwischenprod., das er für *Oxyäthylidensuccinaminsäure*, $H_2C.C<^{OH}_{CO.NH_2}{}^{COOH}$, ansprach. Vf. kann eine ähnlich zusammengesetzte Verb. nicht erhalten u. hält die bei dieser Rk. entstehenden Prodd. für ein Gemenge. Durch Versetzen der Reaktionsprodukte mit rauchender HCl und Eintragen in kochendes Barytwasser, endlich durch Behandeln mit H_2SO_4 erhält BÖTTINGER seine Methyltartronsäure. Vf. findet die analytischen Daten BÖTTINGER's über die Methyltartronsäure nicht bestätigt und nimmt für die von ihm erhaltene Säure die Formel $C_5H_6O_5$ an, dieselbe schm. lufttrocken bei 105°, verliert bei 60—70° W. u. schm. dann bei 162° (BÖTTINGER giebt 178° an), ihr Bariumsalz wird bei 140° wasserfrei, das Silbersalz verliert an der Luft und im Exsikkator Krystallwasser. Molekulargewichtsbestimmungen nach RAOULT stimmen wie die Analysen der Säure u. ihrer Salze auf die Formel $C_5H_6O_5$. Diese Säure ist der Oxycitraconsäure sehr ähnlich, aber nicht völlig mit derselben identisch. (Arch. der Pharm. **232**. 186—221. 29/4. [15/2.] Marburg. Pharm. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Friedrich Brandstätter, *Versuche mit Äther*. 1. Schwere des Ätherdampfes. Zur Veranschaulichung der Eigenschwere des Ätherdampfes füllt man ein Pulverglas *a* (Fig. 115) (25—30 ccm) nahezu zur Hälfte mit Ä. und verschliefst

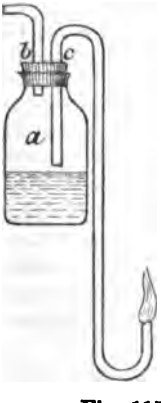


Fig. 115.

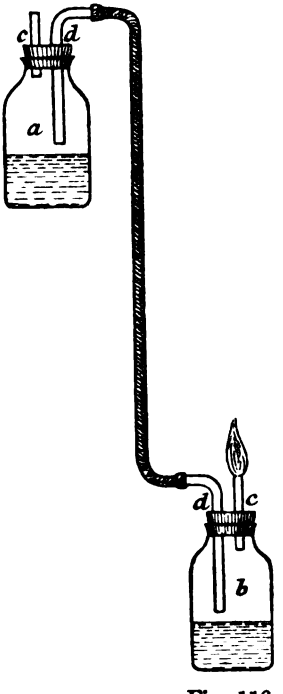


Fig. 116.

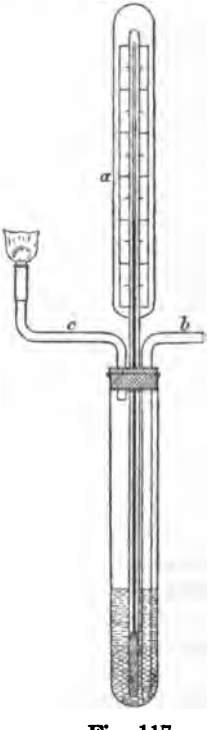


Fig. 117.

dasselbe mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Durch die eine Bohrung geht ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Rohr *b*, durch die zweite Bohrung ein längeres S-förmig gebogenes Rohr *c*, dessen eines Ende sich dicht über der Oberfläche des Ä. und dessen anderes (äufsere) Ende sich ca. 6—8 cm tiefer, als das Ätherniveau be-

findet. (Weite der beiden Röhren ca. 2 mm.) Das Rohr *c* bewirkt als Heberrohr ein kontinuierliches Abfliefsen des in *a* angesammelten und sich stetig erneuernden Ätherdampfes, welcher an der Austrittsöffnung von *c* entzündet werden kann. Ein Zurückschlagen des Flämmchens in das Innere des Gefäfses findet nicht statt. Der abfliefsende Ätherdampf reifst Luft durch das Rohr *b* mit und befördert andererseits diese Luftzirkulation das Verdunsten des Ä.

Nimmt man zwei ebenso kleine Pulvergläser *a* und *b* (Fig. 116), füllt jedes zur Hälfte mit Ä., verschliefst sie mit doppelt durchbohrten Stopfen mit je einem kurzen geraden Röhrchen (*c*) u. einem rechtwinkelig gebogenen Röhrchen (*d*), dessen innere Mündung bis nahe an die Ätheroberfläche reicht, verbindet dann die beiden Röhrchen (*c*) durch einen 40—50 cm langen Kautschukschlauch mit einander, so fliefst der Ätherdampf von dem höher gehaltenen Gefäfs (z. B. *a*) nach dem tiefer gehaltenen (*b*) und kann hier bei *c* entzündet werden. Hebt man nun *b* langsam, so wird das Flämmchen kleiner und erlischt, sobald sich *a* und *b* in gleicher Höhe befinden.

Beim weiteren Heben von *b* fliefst dann der Ätherdampf umgekehrt von *b* nach *a*. Es werden hierdurch die Erscheinungen an kommunizierenden Gefäfsen auch für ausdehnsamflüssige Körper konstatiert.

2. Verdunstungskälte des Äthers. Man versieht ein starkwandiges Reagensglas (ca. 16 cm lang; 2 cm lichte Weite) mit einem dreifach durchbohrten Stopfen (Fig. 117). Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes Rohr *b* bis fast auf den Boden, durch die andere Bohrung eine zweimal rechtwinkelig gebogene Röhre *c* mit einem Specksteinbrenner an der äufseren Mündung. Durch die dritte Bohrung geht ein Thermometer (*a*) bis zum Boden des Reagensglases. Letzteres wird zunächst mit 5 ccm W., dann mit 7 ccm Ä. gefüllt, hierauf wird ein mäfsiger Luftstrom (durch *b*) durch die Flüssigkeit geleitet und der mitgerissene Ätherdampf an dem Rohre *c* entzündet.

Die Temperatur sinkt rasch, erreicht in 2—3 Minuten den Nullpunkt, in einer weiteren Minute —7° bis —8°, wobei die Fl. zu einem Krystallbrei erstarrt. Man kann also in wenigen Minuten eine Temperaturabnahme von 25—30° feststellen. Im Moment des Gefrierens des W. erlischt die Ätherflamme. Hat man ein derartiges Thermometer (siehe Figur) nicht zur Verfügung, so begnügt man sich mit der Demonstration der Eisbildung. Da der Äther sofort verbrannt wird, findet eine Belästigung durch die betäubenden Ätherdämpfe nicht statt. (Z. physik.-chem. Unterr. **7**. 183—85. April. Pilsen.) WACHTER.

Ludwig Knorr und **Fritz Haber**, *Über die Konstitution des Diacetbernsteinsäureesters.* Die Konstitution des Diacetbernsteinsäureesters steht mit der Formel des Acetessigesters im engen Zusammenhange. Die α-alkylierten Acetessigester, zu denen der Diacetbernsteinsäureester gehört, können als Ketonsäureester, $CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5$, oder als Ester ungesättigter Alkoholsäuren, $CH_3.C(OH):CR.CO_2C_2H_5$, oder nach LAAR als Verbb. aufgefafst werden, welchen gleichzeitig beide Formeln zukommen.

Sind die substituierten Acetessigester dauernd Ketonsäureester, so enthalten sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und müssen in die aktiven Komponenten spaltbar sein. Sind die α-alkylierten Acetessigester dauernd ungesättigte Alkohole, so müssen sie in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten.

Nach der LAAR'schen Hypothese müfste man schliefslich vier Oszillationsgrenzphasen annehmen, nämlich die linksdrehende und rechtsdrehende Ketonform und die fumaroïde und maleïnoïde Oxykrotonsäureform.

Hinsichtlich des Diacetbernsteinsäureesters, resp. der Diacetbernsteinsäure sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Bei der Ketonformel mufs diese Säure die Isomerieverhältnisse der Weinsäuren zeigen. Als dauernd zweifach ungesättigte Alkoholsäure mufs sie in drei stereoisomeren Formen auftreten können. Als tautomere Verb.

im Sinne der LAAR'schen Hypothese müssen schliefslich der Diacetbernsteinsäure sechs Grenzphasen der intramolekularen Atombewegung zugeschrieben werden.

Der experimentelle Teil der Unterss. umfafst die Nebenprodd. bei der Darst. des Diacetbernsteinsäureesters, die Verss. zur Zerlegung des Diacetbernsteinsäureesters in isomere Ester und aktive Komponenten, die Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen, die Darst. des Isocarbopyrotritarsäureesters aus Diacetbernsteinsäureester mit alkoh. Kali, die Umwandlung des Isocarbopyrotritarsäureesters in Diacetbernsteinsäureester durch A. bei höherer Temperatur und die Konstitution der Isocarbopyrotritarsäure.

Als wichtigste Resultate wurden erhalten: 1. Bei der Behandlung des Natracetessigesters mit Jod entsteht nur ein Diacetbernsteinsäureester (F. 85—89°, Krystalle aus A., Eg.; Ausbeute 40 % der Theorie; erhebliche Mengen in der Mutterlauge bleibend).

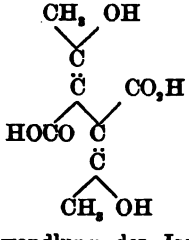
2. Die Diacetbernsteinsäure tritt in zwei isomeren Formen auf. Die beständige Form (α-Säure) entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester beim Verseifen mit k. konz. Natronlauge. Die unbeständige Form (β-Säure) (I. sehr wahrscheinlich) kann nur in Form der Salze und des Monolaktons (Isocarbopyrotritarsäure) (II.) gefafst werden. Der Ester des letzteren (Lakton der Diacetbernsteinsäure) entsteht beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters neben Furfuranderivaten und beim Verseifen desselben mit alkoh. Kali. — 3. Sowohl α-Diacetbernsteinsäure als auch das Lakton der β-Säure werden durch konz. Schwefelsäure in Carbopyrotritarsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure) (III.) verwandelt.

4. Durch Erhitzen mit A. wird der Laktonsäureester der β-Säure in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt.

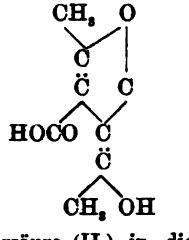
5. Das Lakton der β-Diacetbernsteinsäure läfst sich nicht in optisch-aktive Komponenten spalten.

6. Von allen genannten Produkten liefert nur der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminen glatt Pyrrolderivate. So zeigt z. B. eine aus Isocarbopyrotritarsäureester und konz. Ammoniak erhaltene Verb. (F. 260° unter Zers.) die Fichtenspanreaktion der Pyrrole nicht.

I.

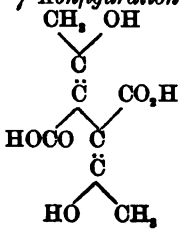


II.

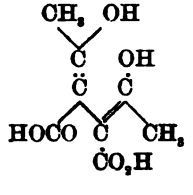


Bei der Umwandlung der Isocarbopyrotritarsäure (II.) in die Carbopyrotritarsäure (III.) kann eine Umlagerung der β-Diacetbernsteinsäure in die γ-Konfiguration eintreten, welche Carbopyrotritarsäure leicht zu bilden vermag:

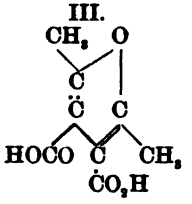
γ-Konfiguration



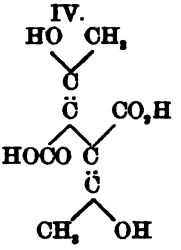
identisch mit



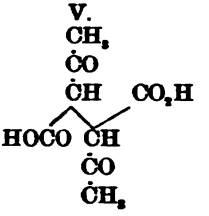
III.



IV.



V.



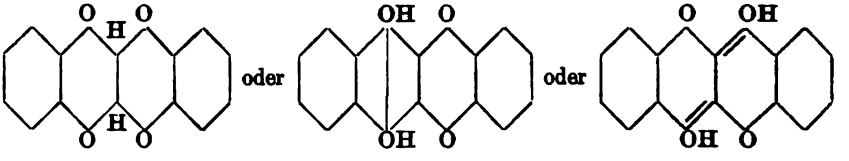
Die Isomere beständige α-Diacetbernsteinsäure besitzt die Formeln IV. oder V. Nach der Formel IV. ist sie mit der β-Säure stereoisomer, nach der Formel V. strukturisomer.

Bestimmt läfst sich aus dem vorliegenden Materiale die Konfiguration des Diacetbernsteinsäureesters nicht ableiten, und sind die Verss. über den letzteren noch nicht abgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1151—67. 7/5. [10/4.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

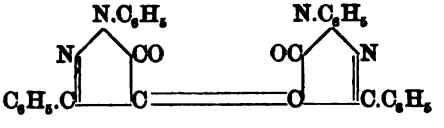
L. Knorr und **M. Scheidt**, *Notiz über das Verhalten des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen.* Beim Erhitzen auf 270—290° spaltet sich der Dibenzoylbernsteinsäureester in A. und einen Körper $C_{18}H_{10}O_4$ (F. 288—289°, gelbe Nadeln aus A., am besten aus Acetessigester), vermutlich ein chinonartiges Derivat eines noch unbekannten KW-Stoffes $C_{18}H_{14}$ nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{22}O_6 = 2C_9H_8O + C_{18}H_{10}O_4.$$

Diesem chinonartigen Körper kommt vielleicht eine der Formeln:



zu. Die Substanz ist sehr beständig, sublimiert unzersetzt, ist unl., resp. wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; blauviolett l. in konz. H_2SO_4. Die in der Mutterlauge vorhandenen Nebenprodd. sind noch nicht näher untersucht. Beim Erhitzen mit Eg. und Phenylhydrazin gab die Mutterlauge das Bisdiphenylpyrazolon:

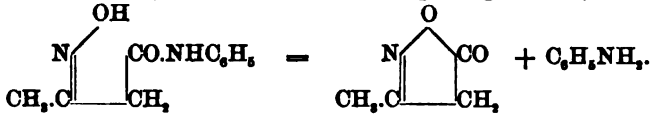


(F. 320° unter Zers., ll. in Alkalien, liefert mit Oxydationsmitteln Pyrazolonblau).

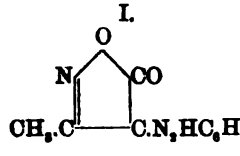
In einem Anhang bemerken Vff., dafs sich der Dibenzoylbernsteinsäureester durch Erwärmen (Wasserbad) mit 3%ig. Natronlauge oder durch Erhitzen (150—170°) mit W., oder durch Erhitzen (250°) mit A. glatt in das Diphenacyl (Dibenzoyläthan) überführen läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1167—68. 7/5. [19/4.] Jena. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

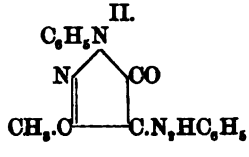
L. Knorr u. **B. Reuter**, *Zur Kenntnis des Acetessiganilids.* Acetessigester (40 g) und Anilin (28 g) geben beim Erhitzen (130—140°; 3—4 Stdn., Rohr), *Acetessiganilid* (F. 85°, weifse Blättchen aus viel sd. W.), von welchem Vff. folgende Derivate darstellten: 1. *Oxim des Acetessiganilids* (Butansäureanilid-3-oxim), $CH_3.C(NOH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (F. 125°, Nadeln aus A.; ll. in A. und Alkalien; ziemlich unbeständig),

erhalten mittels Hydroxylaminchlorhydrat (genau neutralisiert) geht durch verschiedene Reagenzien (Kochen mit Eg., NaOH) unter Anilinabspaltung in Methylisoxazolon über:

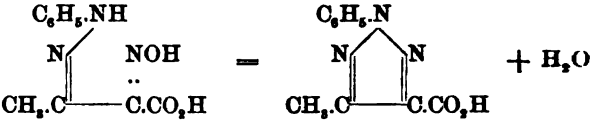


2. *Oxim des Isonitrosoacetessiganilids* (Butansäureanilid-2-4-dioxim), $CH_3.C(NOH)—C(NOH).CO.NHC_6H_5$ (F. 192°, gelbliche Blättchen aus h. A.), bildet mit Phenylhydrazin in h. essigsaurer Lsg. das Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons. — 3. *Ketophenylhydrazon des Acetessiganilids* (Butanonsäureanilid-2-hydrazon), $CH_3.CO.C(N_2HC_6H_5).CO.NHC_6H_5$ (F. 98—99°, hellgelbe Nadeln aus Alkohol), erhalten zunächst als gelbes Harz aus alkal. Acetessiganilidlsg. mittels Diazobenzolchlorid. — 4. *Phenylhydrazon des Acetessiganilids* (Butansäureanilid-3-phenylhydrazon), $CH_2.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CONHC_6H_5$ (F. 128°, Blättchen aus A.; ll. in A., Eg., Chlf.), färbt sich mit konz. H_2SO_4 kirschrot, wandelt sich, mit Eg. oder Natronlauge gekocht, in 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon um. — 5. *Diphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-3-diphenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5)—C.(N_2HC_6H_5)—CONHC_6H_5$ (F. 173—175°, gelbe Flocken, resp. Nädelchen aus A.; ll. in Ä., A.), aus Acetessiganilidphenylhydrazon mittels Diazobenzolchlorid, geht mit Eg. (Kochen) in das Phenylhydrazon des Ketopyrazolons über. — 6. *Diphenylhydrazon der Acetylglyoxylsäure* (Butansäure-2-3-diphenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5)—C(N_2H.C_6H_5)—CO_2H$ (F. 212°, filzige Nädelchen aus A.; KNORR, **87**. 895), erhalten aus dem Phenylhydrazon des Ketomethylisoxalons mittels Phenylhydrazin, wobei wohl erst das Phenylhydrazon hydrolytisch zu einem Hydrazonoxim der Acetylglyoxylsäure aufgespalten und dann der Hydroxylaminrest durch Phenylhydrazin verdrängt wird. Die Verb. geht sehr leicht in das Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons über. — 7. *Oximphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-oxim-3-phenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5)—C(NOH)—CONHC_6H_5$ (F. 168—169°, resp. krystallalkoholhaltig, F. 181°, gelbl. Nadeln aus A.), aus Isonitrosoacetessiganilid mittels Phenylhydrazin, wird durch Eg. (Kochen) in 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (F. 157°) übergeführt. — 8. *Phenylhydrazonoxim des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-phenylhydrazon-3-oxim), $CH_3.C(NOH)—C(N_2H.C_6H_5)—CO.NHC_6H_5$ (F. 175° unter Zers., Blättchen, ll. in A., Ä., verd. Alkalien), durch Kochen (2 Tage) des Ketohydrazons des Acetylglyoxylsäureanilids mit salzsaurem Hydroxylamin. — 9. *Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons* (I.), $C_{10}H_9N_3O_2$ (Z. 188°, gelbe Blättchen aus A.), erhalten u. a. aus Methylisoxazolon (essigsaure Lsg.) mittels Diazobenzolchlorid (10%ig. wss. Lsg.). — 10. *Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolons* (II.), $C_{16}H_{14}N_4O$ (F. 156°, rote Nadeln mit blauem Reflex), erhalten u. a. durch Erwärmen einer Lösung des Phenylhydrazons vom Methylketoisoxazolon in starker Essigsäure mit Phenylhydrazin, und zwar durch Wasseraustritt aus intermediär entstandener Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure. — 11. *Phenylmethylosotriazolcarbonsäure* (III.), $C_{10}H_9N_3O_2$ (F. 202°, gelbliche Nadeln aus A.; s. auch PECHMANN, **91**. I. 795), erhalten durch Erhitzen (140—150°; einige Stunden) des Oximhydrazons des Acetylglyoxylsäureanilids mit starker Kalilauge. Es findet hierbei Verseifung des Anilids u. dann Kondensation des intermediär gebildeten Hydrazonoxims der Acetylglyoxylsäure statt.





III.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1169—77. 7/5. [19/4.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eduard Kopp und **Eugen Grandmougin**, *Notiz über Acetin.* Die Fabrikation desselben geschieht nach Vff. in der Art, daſs man in einem emaillierten Kessel 60 Tle. Glycerin und 82 Tle. Eisessig 12—15 Stunden auf 120° und dann zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure langsam auf 160° erhitzt. Ausbeute 93 Teile. Das Acetin soll möglichst viel Eisessig in gebundener Form, als Glycerinester, enthalten. Für die Wertbestimmung ist daher entscheidend die Bestimmung der freien Essigsäure, sowie der gebundenen Essigsäure. Letztere wird in der Art bestimmt, daſs man mit einem bestimmten Quantum Soda verseift u. den Überschuſs an Soda zurücktitriert. Das Glycerin kann auch nach der Methode von BENEDIKT u. CANTOR bestimmt werden, indem man das rohe Acetin durch Behandeln mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat völlig in Triacetin verwandelt und den Überschuſs an Eg. durch Titration bestimmt. Das D. der Handelsprodd. schwankt zwischen 1,1606 bis 1,1896. Verwandt wird das Acetin zur Löslichmachung basischer Farbstoffe, insbesondere der Induline.

Neben Acetin wird für den gleichen Zweck auch Äthylweins. angewandt. Seine Wertbestimmung gründet sich gleichfalls auf die Bestimmung der freien und der gebundenen S. (Bull. Soc. ind. Mulh. **94**. 112—16. März.) MÜHLERT.

Joji Sakurai, *Konstitution des Glykokolls und seiner Derivate.* *Glykokoll* wird gewöhnlich als Amidoessigsäure der Formel $NH_2.CH_2.CO_2H$ aufgefaſst, während es nach den Unterss. von ERLENMAYER und SIGEL als inneres Ammoniumsalz der Formel $\begin{matrix}H_2C—NH_2\\ |\\ OC—O\end{matrix}$ aufzufassen ist. Die Einw. von NH_3 auf Chloressigsäure, bei welcher Glykokoll entsteht, geht nicht nach der Gleichung vor sich:

$$NH_3 + ClCH_2.CO_2H = NH_2.CH_2.CO_2H + HCl,$$

sondern es bildet sich zuerst ein Ammoniumchlorid nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}H_2C.Cl\\ OC.OH\end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix}H_2C—NH_3\,Cl\\ |\\ OC—O\,NH_4\end{matrix}$$

welches unter Abspaltung von Salmiak Glykokoll giebt. Auch die Bildung des *Sarkosins* und des *Betains* muſs in ähnlicher Weise gedeutet werden. *Hippursäure* muſs gleichfalls als Verb. von geschlossener Kette der Formel $\begin{matrix}H_2C—NH.COC_6H_5\\ |\\ OC—O\end{matrix}$ aufgefaſst werden. Der schwach saure Charakter der Verb. erklärt sich aus dem Umstand, daſs der Stickstoff mit der sauren Gruppe COC_6H_5 verbunden ist. Daſs die Carboxylgruppe in der Hippursäure und anderen Amidosäuren nicht enthalten ist, geht schon aus der Unmöglichkeit hervor, Säurechloride dieser Säuren zu erhalten. Die Bildung von Additionsverbb. des Glykokolls erklärt der Vf. durch Ringöffnung, z. B. nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix}H_2C—NH_2\\ |\\ OC—O\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}H_2C—NH_2Cl\\ |\\ OC—OH\end{matrix} \quad \text{u.} \quad \begin{matrix}H_2C—NH_2\\ |\\ OC—O\end{matrix} + KNO_2 = \begin{matrix}H_2C—NH_2.NO\\ |\\ OC—OK\end{matrix}$$

Die Bildung der Metallderivate des Glykokolls wird gleichfalls am besten durch die geschlossene Formel erläutert. So unterscheidet die tief blaue Farbe der Kupferverbindung und ihre Löslichkeit in Alkalien sie von den Kupfersalzen der Carbonsäuren; wahrscheinlich ist der Körper eine Cuprammoniumverbindung der Formel $\begin{matrix}H_2C—NH_2.Cu.H_2N—CH_2\\ OC—O \quad O—CO\end{matrix}$. Ähnlich ist auch die Konstitution des Silberglykokolls, $\begin{matrix}H_2C—NH_2Ag\\ OC—O\end{matrix}$, und nur durch sie glaubt der Vf., die Bildung von Amidoessigäther bei Einw. von Äthyljodid u. von Hippursäure bei Einw. von Benzoylchlorid erklären zu können. Auch die Eigenschaften der *Di-* und *Triglykolamidosäure*, welche gewöhnlich durch die Formeln $NH(CH_2.CO_2H)_2$ u. $N(CH_2.CO_2H)_3$ repräsentiert werden, bestätigen die Richtigkeit der neuen Auffassung des Glykokolls. Diese Säuren verhalten sich gegen Alkalien und gegen alkalische Erden ein-, resp. zweibasisch und nur gegen solche Metalle zwei-, resp. dreibasisch, die, wie Silber und Kupfer, leicht Ammoniumderivate bilden. Dies führt dazu, den Säuren die Formeln zuzuschreiben:

$\begin{matrix}H_2C—NH_2.CH_2.CO_2H\\ OC—O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}H_2C—NH(CH_2CO_2H)_2\\ OC—O\end{matrix}$

Diglykolamidosäure. Triglykolamidosäure.

Man muſs annehmen, daſs alle sogen. *Amidosäuren* ähnlich konstituiert sind, wie Glykokoll, und daſs *Asparagin* und *Asparaginsäure* die Formeln I. und II. besitzen. Hiernach müssen nicht nur zwei isomere Asparagine, sondern auch zwei isomere Asparaginsäuren (III. und IV.) möglich sein. Der Name Amidosäuren

I. $\begin{matrix}CO—O\\ C_2H_3.NH_2\\ CO.NH_2\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CO—O\\ C_2H_3.NH_2\\ CO.OH\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}CO—O\\ CH—NH_2\\ CH_2\\ COOH\end{matrix}$ IV. $\begin{matrix}CO\ .\ OH\\ CH—NH_2\\ CH_2\\ O—O\end{matrix}$

müſste aus der chemischen Nomenklatur verschwinden, und die bisher sogenannten Amidocarbonsäuren müſsten Glykokolle, die Amidosulfosäuren Taurine genannt werden. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 237—38. 18/5.) BODLÄNDER.

James Walker, *Notiz über die Konstitution des Glykokolls.* Im Anschluſs an die vorstehende Veröffentlichung von SAKURAI diskutiert der Vf. die Aufschlüsse, welche durch physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden über die Konstitution des Glykokolls gewonnen werden. Die Gefrierpunktserniedrigung entspricht der empirischen Formel $C_2H_5O_2N$, und die Leitfähigkeit ist so gering, daſs man nicht annehmen darf, ein Molekül der doppelten Gröſse sei in der Lösung elektrolytisch dissociiert. Glykokoll verhält sich in saurer Lsg. wie eine Base von der Stärke des Thiazols; es muſs deshalb in dieser Lsg. Hydroxylionen enthalten und folglich ein Hydrat der Formel $NH_2OH.CH_2.CO_2H$ bilden, welches eben sowohl aus der offenen Kette $NH_2.CH_2.CO_2H$ als aus dem geschlossenen Ring $\begin{matrix}CH_2—NH_2\\ CO—O\end{matrix}$ durch Wasseraufnahme entstanden sein kann. Für viele Derivate des Glykokolls liegen Anzeichen vor, daſs sie eine offene Kette enthalten. So hat Phenylglykokoll eine gröſsere Leitfähigkeit als Essigsäure, muſs also eine Carboxylgruppe enthalten. Gleiches gilt für Hippursäure und für Acetursäure. Die Amidobenzoësäuren haben niedrigere Dissociationskonstanten als Essigsäure, aber sehr viel höhere als Glykokoll, und enthalten

demnach sehr wahrscheinlich Carboxylgruppen. Die Analogie führt dazu, auch für das Glykokoll eine offene Kette anzunehmen. (London Chem. Soc. [19/4.]; Chem. News **69**. 238—39. 18/5.) BODLÄNDER.

C. Smith, *Natürliche Oxycellulosen. I. Cellulosen der Gramineen.* In Fortführung der Verss. von CROSS, BEVAN und BEADLE (S. 23) hat der Vf. die sogen. Cellulosen des Espartograses und des Getreidestrohes näher untersucht u. gefunden, daſs dieselben 42,4—41,4% C und 5,8—5,6% H enthalten und beim Kochen mit wss. HCl, D. 1,06, 12,5—12,2% Furfural liefern. Diese Körper sind demnach *Oxycellulosen*, und da sie nicht die charakteristischen Rkk. der Pentosen geben, gehören sie zum Typus der von CROSS und BEVAN durch mäſsige Oxydation normaler Cellulose erhaltenen Oxycellulosen. Der Vf. beabsichtigt, die Verbreitung der Oxycellulosen weiter zu untersuchen. Durch Keimung im Dunkeln und Wachstum der Sprossen bis zur Erschöpfung des Endosperms wurde eine beträchtliche Zunahme der Furfural bildenden Bestandteile (60—80%) erreicht, ohne daſs Pentose nachgewiesen werden konnte. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 236—37. 18/5.) BODL.

P. Cazeneuve, *Die blauen Lacke des Dibromgallanilids.* Wenn man auf Lgg. des Dibromgallanilids Alkalien einwirken läſst, so erhält man entweder sofort blaue oder anfangs weiſse u. dann blau werdende Ndd. Diese Lacke sind sehr veränderlich und können daher nicht analysiert werden. Dagegen erhielt Vf. durch Fällen einer wss.-alkoh. Lsg. von Dibromgallanilid mit einer wss. Lsg. von Zinkacetat einen anfangs weiſsen, dann rasch blau werdenden Zinklack, der analysiert werden konnte. Die Analyse ergab, daſs die blaue Substanz durch Aufnahme von 2 O aus dem Dibromgallanilidzink entsteht:

$$C_6Br_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\OH\\O\\O>Zn\end{cases} + O_2 = C_6Br_2O_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\OH\\O\\O>Zn\end{cases}$$

(C. r. **118**. 1046—48. [7/5.*].) SACHSSE.

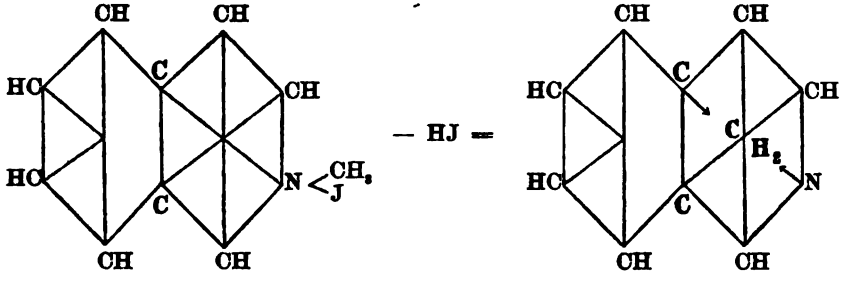
C. Böttinger, *Über α-Dinaphtalidocitronensäure.* (S. 868.) 2 Mol. α-Naphtylamin werden mit 1 Mol. Citronens. gemischt und bis zur Beendigung des infolge von W.-Abspaltung eintretenden Schäumens auf 100° C. erhitzt. Die warme Schmelze wird in A. aufgenommen, die Lsg. mit Ä. verd. und mit etwas konz. HCl durchgeschüttelt, um das α-Naphtylamin abzuscheiden. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt. Mit W. versetzt, fällt ein langsam erstarrendes Produkt, dieses wird 6 Stdn. mit verd. Natronlauge erwärmt. Die Fl. färbt sich vorübergehend rot, u. es entsteht das in W. und verd. NaOH swl. weiſse Natronsalz der α-Dinaphtalidocsäure u. farbige Nebenprod. Das Salz wird getrocknet, mit Ä. digeriert, dann mit W. aus gekocht. Die wss. Auszüge werden mit HCl gefällt. Die α-Dinaphtalidocitronens. fällt in weiſsen Flocken, welche, aus A. umkrystallisert, F. 187—188° zeigen. Die S. löst sich leicht in k. konz. H_2SO_4 und in HNO_3 von D. 1,48. Aus letzterer Lsg. wird bei schwachem Erwärmen und Zusatz von W. ein gelber Nitrokörper niedergeschlagen, dessen alkal. Lsg. intensiv rotgelb ist. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt die α-Dinaphtalidos. eine gelbe Lsg. Das Silbersalz ist weiſs, in W. unl. Das Bleisalz ist ein weiſser, griesiger Nd. Das Ba- und Ca-Salz bilden leichte, flockige Pulver. (Chem. Ztg. **18**. 672. 9/5.) MUHLERT.

H. Dreser, *Über das Additionsprodukt von Pyridin mit Monochloraceton.* Gleiche Moleküle Pyridin und Monochloraceton addieren sich in der Kälte zu einer Verb. $C_5H_5N<^{Cl}_{CH_2.CO.CH_3}$, deren Chlorhydrat sehr hygroskopisch ist, deren Quecksilberchloriddoppelverb. bei 119°, deren Pikrat bei 141°, deren Platinchloriddoppelsalz bei

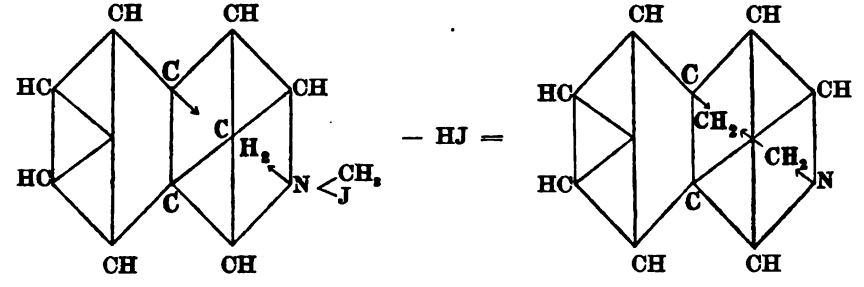
206—207°, deren Goldchloriddoppelsalz bei 136—138° schm. Mit Chinolin reagiert Monochloraceton nicht so glatt. (Arch. der Pharm. **232**. 183—86. 29/4. [14/2.] Bonn Pharmakol. Univ. Institut.) FROMM.

Ad. Claus, 136. *Über die Alkylatderivate des Isochinolins.* Die bei der Umsetzung der Monoalkylate der Chinalkaloide gemachten Erfahrungen lassen schliefsen (CLAUS, **92**. I. 858; II. 113), dafs in diesen Alkaloiden dasjenige Stickstoffatom (I. Stickstoffatom), an welchem die Addition des ersten Halogenalkyls erfolgt, in dem Wesen seiner Bindung mit dem Stickstoffatom des Isochinolins vollständig übereinstimmt.

Durch Verseifung der Monoalkylate der Chinaalkaloide, resp. des Isochinolins mit Alkalien entstehen wieder tertiäre Basen, deren Salze mit Alkylaten nicht identisch sind. Dieses erklärt sich dadurch, dafs der bei der Abspaltung von HJ aus dem Jodmethylat entstehende zweiwertige Methylenrest sich in den stickstoffhaltigen Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff an Stelle ihrer direkten zentralen Bindung einschiebt:



Das in diesen so gewonnenen Alkylidenbasen befindliche Stickstoffatom hat den Charakter eines dreiwertigen, in allen seinen drei Valenzen mit Kohlenstoff in ringförmiger Bindung befindlichen Stickstoffatoms behalten. Deshalb addieren dieselben ebenso wie die Muttersubstanz Halogenalkyl, und läfst sich durch Verseifung der so gebildeten Halogenalkylate mit Alkalien die Einschiebung eines zweiten Alkylidenrestes von dem Stickstoffatom aus und damit die Bildung eines Sechserringes bewirken.



Diese neuen Verbb. bezeichnet Vf. mit *Bisalkylidenbasen* zum Unterschied von den *Dialkylidenverbindungen*, (CLAUS, **92**. II. 113), welche aus den Dialkylaten der Chinaalkaloide mittels Kali entstehen und die beiden Alkylidenreste auf die beiden Stickstoffatome der zweiwertigen Chinabasen verteilt enthalten.

Die Bisalkylidenbasen addieren entsprechend ihrem dreiwertigen, mit allen drei Valenzen in zyklischer Kohlenstoffbindung verbliebenen Stickstoffatom wiederum Halogenalkyle; die resultierenden Alkylate sind jedoch, wie erwartet, zu Einschiebung eines dritten Alkylidenrestes vom Stickstoffatom aus, also zur Bildung eines Siebenringes mittels Alkalien nicht mehr befähigt, sondern werden hierbei zersetzt.

Es gelang Vf. in Gemeinschaft mit seinen Schülern Ulrich, Krause, Storck, Pychlau bei allen vier Chinaalkaloiden (Cinchonin, Chinin, Chinidin, Cinchonidin) bis zu dem Produkt der dritten Additionsphase, d. h. bis den Bisalkylidenderivaten zu kommen. Letztere erlitten unter der forzierten Einw. des Alkalis eine tiefergehende Zers. unter Entwickelung flüchtiger, intensiv fischähnlich riechender Basen (Trialkylamine?), welche noch nicht näher untersucht sind. Die Arbeit von Freund und Rosenstein (**92**. I. 667) über Methylderivate des Cinchonins bestätigt und ergänzt die Beobachtungen des Vfs.

Solche fischähnlich riechende, flüchtige Basen entwickeln, sowohl die Chinaalkaloide als auch Isochinolin direkt beim Erhitzen mit einem Überschufs von Jodmethyl und Kali im Rohre, während Chinolin hierbei keine Spur von derartigen flüchtigen Alkylaminbasen entstehen läfst. Zu einem entsprechenden Ergebnis führt die gradatim erfolgte Alkylierung des Isochinolins, indem der Verlauf dieser Rkk. im Sinne obiger Umsetzungsgleichungen statt hat. Ist hierbei schon das Methylenisochinolin (Claus und Edinger, **89**. I. 131), eine kaum krystallinische, eher teigige, sehr zersetzliche Substanz, so ist dieses noch mehr bei den durch Einführung eines weiteren Alkylrestes entstehenden Derivaten der Fall.

Verbb.: 1. *Methylenisochinolin* (dickflüssiges, rötlich gelbes Öl, beim Abkühlen butterartig), erhalten durch Verseifen des Isochinolinjodmethylates mit Kalilauge; auch andere Wege z. B. über *Isochinolinmethyldichromat*, $[C_9H_7N(CH_3)—]_2Cr_2O_7$ (Z. über 218°, glänzende, orangefarbene Schüppchen und Blättchen aus sd. W.), führen zu Methylenisochinolin von gleicher Konsistenz. — 2. Methylenisochinolinjodmethylat, $C_9H_7(CH_3)NCH_3J$ (rote bis braune, unkrystallinische, zerfliefsliche Masse, l. in W., A.), erhalten aus Methylenisochinolin und Jodmethyl. Das *Dichromatmethylat* des Methylenisochinolins ist eine harzige, braune Masse, das Methylenisochinolinmethylchloroplatinat, $[C_9H_7(CH_3)N.CH_2Cl]PtCl_4$ (Z. 230°), ein krystallinisches, lehmgelbes Pulver. — 3. *Bismethylenisochinolin*, $C_9H_7(CH_2)(CH_3)N$ (braunes, dickes Öl, unl. in W.), erhalten aus dem Jodmethylat (2) durch Eintragen in unter einer Ätherschicht befindliche konz. Kalilauge und Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, addiert Jodmethyl noch stärker als Monomethylenisochinolin, wobei das Jodmethylat als rötlichgelber, bröckeliger oder flockiger, in Fliefspapier ölartig sich einsaugender Nd. ausgeschieden wird. Letzteres entwickelt mit Kali einen penetranten, an Häringslake erinnernden Geruch. (J. pr. Chem. [2.] **49**. 295—307. 29/3. [Februar] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

H. Spirgatis, *Über das Scammoniumharz*. Vf. hält in einer Polemik gegen Samelson und Poleck (**84**. 813 und **92**. II. 786) seine sämtlichen Angaben über das Scammoniumharz u. seine Derivate, insbesondere über das scammonsaure Barium aufrecht. Neue Analysen des letzteren Salzes geben Werte, welche mit den früher vom Vf. gefundenen übereinstimmen, von denen Poleck's dagegen abweichen. (Arch. der Pharm. **232**. 241—43. 29/4. [2/4.].) Fromm.

Wyndham R. Dunstan und **H. A. D. Jowett**, *Die Einwirkung von Jod und von Methyljodid auf Akonitin*. Jürgens beschrieb 1885 ein krystallinisches, dunkelrotes Jodhydrat von Jodakonitin, $C_{33}H_{45}JNO_{12}.HJ$, welches er durch Mischung ätherischer Lagg. von Jod und Akonitin und Krystallisation des Produktes aus Chlf. und Äther erhielt. Durch Behandlung des Salzes mit verd. NH_3 entstand ein braunes, amorphes Produkt, welches Jürgens für Jodakonitin hielt. Die Vff. fanden, dafs bei Einw. von Jod auf Lagg. von Akonitin in verschiedenen Lösungsmitteln ein Gemisch von Akonitinjodhydrat, Akonitinperjodid u. einer amorphen neutralen Substanz entsteht, die Jodakonitin zu sein scheint, aber sich nicht gut charakterisieren läfst. Die Hauptreaktionen erfolgen nach den Gleichungen:

$$2C_{33}H_{45}NO_{12} + J_2 = C_{33}H_{45}NO_{12}HJ + C_{33}H_{44}JNO_{12},$$
$$C_{33}H_{45}NO_{12}.HJ + xJ_2 = C_{33}H_{45}NO_{12}.HJ.xJ_2.$$

Die von JÜRGENS erhaltenen Krystalle bestehen aus einem unbeständigen Akonitinperjodid, welches nur unter Jodverlust umkrystallisiert werden kann. Die ursprünglich entstandenen dunkelbraunen Krystalle werden beim Umkrystallisieren immer heller und gehen schliefslich in das farblose Akonitinjodhydrat über; letzteres Salz wurde durch seinen F. 226° und dadurch charakterisiert, dafs es bei Zers. mit verd. NH_3 reines Akonitin vom F. 188—189° liefert.

Um das *Jodakonitin* zu isolieren, wurde das durch Zusatz einer äther. Lsg. von Jod zu einer äther. Lsg. von Akonitin erhaltene Produkt in Chlf. gelöst, u. die Lsg. wurde mit verd. NH_3 geschüttelt. Es wurde dadurch ein Gemisch von viel Akonitin mit einer geringeren Menge einer amorphen Verb. abgeschieden, die durch Fällung der Lsg. in Chlf. mittels Ä. vom Akonitin getrennt wurde. Es gelang nicht, diesen Körper zur Krystallisation zu bringen. Es ist ein graues, undeutlich bei 208° schm. Pulver, fast unl. in k. W., ll. in A. und Chlf., hat den der Formel $C_{33}H_{44}JNO_{12}$ entsprechenden Jodgehalt und besitzt keine basischen Eigenschaften. — Die Vff. haben früher mitgeteilt, dafs Akonitin beim Erhitzen mit Jodmethyl in einem geschlossenen Rohre sich löst, und dafs sich bei Abkühlung der Lsg. Krystalle ausscheiden, welche die Zus. des *Akonitinmethyljodids* zu haben schienen. Es stellte sich bei näherer Unters. heraus, dafs die Krystalle nach Umkrystallisation aus einem Gemisch von Ä. und Chlf. bei 226° schm. und mit dem *Akonitinjodhydrat* identisch sind. Es scheint, dafs die Einw. von Jodmethyl auf Akonitin nach der Gleichung verläuft:

$$2C_{33}H_{45}NO_{12} + CH_3J = C_{33}H_{45}NO_{12}HJ + C_{33}H_{44}(CH_3)NO_{12}.$$

Indessen ist es nicht gelungen, das nach dieser Gleichung erwartete Methylakonitin zu isolieren. Es wurde eine unreine Base erhalten, welche ein bei 218° schm. Bromhydrat lieferte, aber sich schnell unter Bildung von Akonitin zersetzte. (London Chem. Soc. [19/4.*]; Chem. News **69**. 239. 18/5.) BODLÄNDER.

Pietro Palladino, *Ein neues Alkaloid im Kaffee.* Dasselbe wird vom Vf. *Coffearin* genannt und hat die durch die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4$ ausdrückbare Zus. Das Alkaloid ist in W. und in verd. A. ll., aus konz. A. krystallisiert es in farblosen Nadeln, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliefsen, und im Lichte braun werden. Es schm. unter starker Zers. bei 140°. Die wss. Lsg. des Alkaloids reagiert schwach alkal. u. zeigt kein Drehungsvermögen. Die physiologischen Wirkungen des Coffearins sind noch nicht hinreichend erforscht, um die Aufstellung bestimmter Sätze zu gestatten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 399—403. [15/4.*].) SACHSSE.

A. Partheil, *Über Cytisin und Ulexin.* (Vgl. **93**. I. 35.) II. Abhandlung. Dafs Cytisin u. Ulexin identische Verbb. sind, geht aufser den früher angeführten Gründen auch aus der krystallographischen Unters. ihrer Nitrate, Hydrobromide u. δ-Tartrate hervor. Die δ-Tartrate krystallisieren mit $2H_2O$, das Linkstartrat ist zu ll. in W., als dafs es hätte gelingen können, meßbare Krystalle zu erhalten. — Entgegen früheren Angaben verhalten sich Cytisin und Ulexin auch gegenüber Brom völlig gleich, indem beide mit Brom zunächst ein *Perbromid*, $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HBr + {}^1/_2H_2O + 2Br$, liefern, welches mit verd. A. auf dem Wasserbade in *bromwasserstoffsaures Dibromcytisin*, F. 223°, $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HBr + {}^1/_2H_2O$, übergeht. Das letztere wird durch Alkalien in das schwierig krystallisierende *Dibromcytisin*, F. 63°, welches $3H_2O$ enthält, übergeführt. Das Nitrat des Dibromcytisins schm. bei 196 bis 197°, die Acetylverb. bei 164°, das Platindoppelsalz sieht dem Platinsalmiak ähnlich, das Golddoppelsalz bildet glänzende Schüppchen aus W. Weder Barytwasser, noch Phorphorpentachlorid, noch Silberoxyd, noch Silbernitrat verändern das Dibromcytisin; durch alkoh. KOH wird bei 160—170° Bromkalium abgespalten. Das Cytisinnitrat

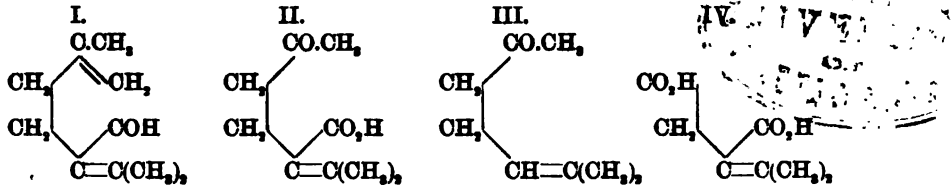
wird durch konz. HNO_3 in *Nitronitrosocytisin*, F. 237°, $C_{11}H_{12}.N_2O.NO.NO_2$, übergeführt. (Arch. der Pharm. **232**. 161—77. 29/4. [11/3.] Marburg a. L. Pharm. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

R. Kobert, *Über Cannabindon*. Der indische Hanf, Herba Cannabis indicae, ist in chemischer u. pharmakologischer Hinsicht noch wenig untersucht. Zur Isolierung des physiologisch wirksamen Bestandteiles wurde die Droge mit Kalk gemischt und mit W. mehrfach ausgezogen. Der abgepreſste Rückstand gab an Ä. alles wirksame ab. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein kalkhaltiger Rückstand, welcher mit Essigäther extrahiert wurde. Die Lsg. hinterlieſs nach dem Verdunsten eine Masse, deren in Ä. l. Teil das wirksame Prinzip enthielt. Der Rückstand von der alkoh. Lsg. wurde durch Fällung mit Petroläther von unwirksamen Bestandteilen befreit. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein dunkelrotes Harz, dessen alkoh. Lsg. beim Eintropfen von W. erst eine rotbraune Masse absetzte und dann eine Emulsion bildete. Der alkoh. Auszug der ersteren wurde mit der Emulsion vermischt und durch Watte koliert. Das undurchsichtige gelbe Filtrat wurde mit Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein schön dunkelkirschroter sirupöser Körper zurück, welcher in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Terpentinöl und in fetten Ölen vollständig l. und nicht weiter zerlegbar war. Dieser Körper wird *Cannabindon* genannt. Die äther. und alkoh. Lsg. reagieren neutral auf Lackmus. Die Zus. entspricht der Formel $C_9H_{12}O$. Rauchende Schwefelsäure führt in die in W. l. *Cannabindonsulfosäure* über, deren mit Natronlauge neutralisierte Lsg. reduzierende Eigenschaften besitzt, ebenso wie das Cannabindon selbst, welches alkoholisch-ammoniakalische Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. reduziert. Die Sulfosäure giebt mit einigen Metallsalzen Ndd. Die physiologische Wirkung wurde an Menschen und Katzen geprüft. Schon Dosen von 0,02 g wirken auf geeignete Personen berauschend. Die Wirkung besteht nicht in Schlaf, sondern äuſsert sich in Hallucinationen, die durchaus nicht immer angenehmer Natur sind. Erst bei wiederholter Anwendung wird das Mittel, ähnlich wie der Tabak, zum Genuſsmittel. Katzen vertragen groſse Dosen. (Chm.-Ztg. **18**. 741—42. 19/5. Dorpat. Pharmakol. Inst. der Univ.) MEYER.

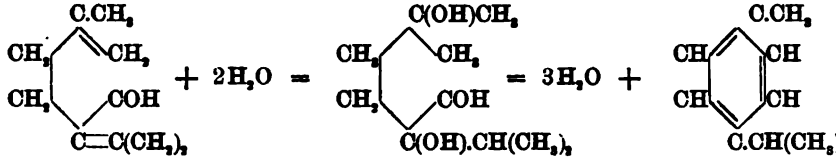
Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Der Aldehyd des Lemon Gras-Öls*. Dieser Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, wurde von DODGE (**91**. I. 88) zuerst dargestellt u. als Citriodoraldehyd bezeichnet. Die Untersuchung dieser Verb. wurde dann von TIEMANN und SEMMLER (S. 151) aufgenommen, die dieselbe Citral nannten u. ihr die Formel $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CHO$ gaben. Es ist nun wahrscheinlich, daſs das natürliche Methylheptenon, das Vff. in ihrer letzten Arbeit (S. 1080) beschrieben haben, durch Oxydation aus dem Citriodoraldehyd hervorgeht, und daſs beide Körper eine analoge Konstitution haben. Die Konstitution, die Vff. für das Methylheptenon festgestellt haben, steht aber im Widerspruch mit den Annahmen von TIEMANN und SEMMLER, und Vff. haben aus diesem Grunde die Unters. des Citriodoraldehyds wieder aufgenommen. Bei gemäſsigter Oxydation dieses Aldehyds mit Na-Dichromat u. Schwefelsäure erhält man flüchtige u. fixe Säuren. Unter den flüchtigen konnte nur Essigsäure und Ameisensäure gefunden werden, die fixe Säure war *Methylheptenoncarbonsäure*, $C_8H_{13}O.CO_2H$, und Vff. glauben, daſs die von TIEMANN und SEMMLER erhaltene ölige Säure, die bei der Dest. Methylheptenon gab, u. welche die genannten Autoren für ein Homologes der Glycerinsäure halten, dieselbe Methylheptenoncarbonsäure gewesen sein wird.

Bei energischerer Oxydation des Citriodoraldehyds erhielten Vff. *Terebinsäure*, die durch ihren F. 174°, und durch die Analyse des Ba-Diterebinats als solche festgestellt wurde. Auſserdem konnten Vff. den Citriodoraldehyd in sehr einfacher Weise in Cymol umwandeln, indem sie denselben mit seinem mehrfachen Gewicht Eisessig

24 Stunden lang kochten. Die Formel von TIEMANN u. SEMMLER für den Citriodoraldehyd erklärt wohl die Bildung des Cymols, aber sie stimmt nicht mit den Resultaten der Oxydationsversuche überein. Hätte der Aldehyd die angegebene Konstitution, so müßte er Valeriansäure geben, was nicht der Fall ist, außerdem kann man



sich mit dieser Konstitution weder die Bildung einer Methylheptenoncarbonsäure, noch die der Terebinsäure erklären. Allen Bedingungen wird aber genügt, wenn man dem Citriodoraldehyd die Formel I. giebt, woraus dann für die Methylheptenoncarbonsäure II. und für das Methylheptenon III. folgt. Die stärkere Oxydation der Methylheptenoncarbonsäure giebt Terakonsäure IV.



Bekanntlich führt verd. Schwefelsäure Terakonsäure quantitativ in Terebinsäure über. Die Umwandlung in Cymol erklärt sich ebenfalls, wenn man annimmt, daß die Essigsäure zunächst 2 Mol. H_2O an den Aldehyd fixiert, wodurch ein Zwischenprod. entsteht, das dann 3 Mol. H_2O verliert und dadurch Cymol liefert. (C. r. **118**. 1050—52. [7/5.*].) SACHSSE.

Goffredo Vignolo, *Das ätherische Öl des indischen Hanfes.* Dasselbe besteht aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, das bei 256° siedet. Begleitet wird das Sesquiterpen von einem Stearopten, das noch näher untersucht werden soll. Die von PERSONNE als *Cannaben* bezeichnete Substanz ist zu streichen, weil sie sicher eine Mischung ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 404—7. [15/4.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

R. Paternò und **F. Crosa**, *Neue Substanz aus den Flechten.* Die zur Unters. dienende Flechte wurde als Lecanora (Zeora) sulphurea Schaer bestimmt. Durch Behandlung dieser Flechte mit Ä. erhält man in Lsg. neben einem braunen Harz eine krystallinische Substanz, die wesentlich ein Gemenge von Usninsäure mit der neuen Verb. ist. Zur Trennung beider behandelt man mit Schwefelkohlenstoff, der die Usninsäure l. und die neue Verb. ungelöst läßt. Die neue Verb. krystallisiert aus gewöhnlichem A. in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 92—93° schm. Die Krystalle enthalten W., das sie an der Luft und über Schwefelsäure im Vakuum verlieren und bei dem Umkrystallisieren aus gewöhnlichem A. wieder aufnehmen. Die entwässerte Substanz schm. bei 123—124°. Die wasserhaltige, bei 92—93° schm. Substanz verliert beim Erwärmen W. und verwandelt sich in eine bewegliche Fl., die beim Erkalten zu einer harten glasigen M. erstarrt. Diese glasige Modifikation schm. bei 65° und verwandelt sich leicht in die bei 123—124° schm. krystallinische Modifikation durch einfaches Zerreiben in einem Mörser. Mit wss. A. befeuchtet,

erfolgt nach wenigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung die Umwandlung in das bei 92—93° schm. Hydrat.

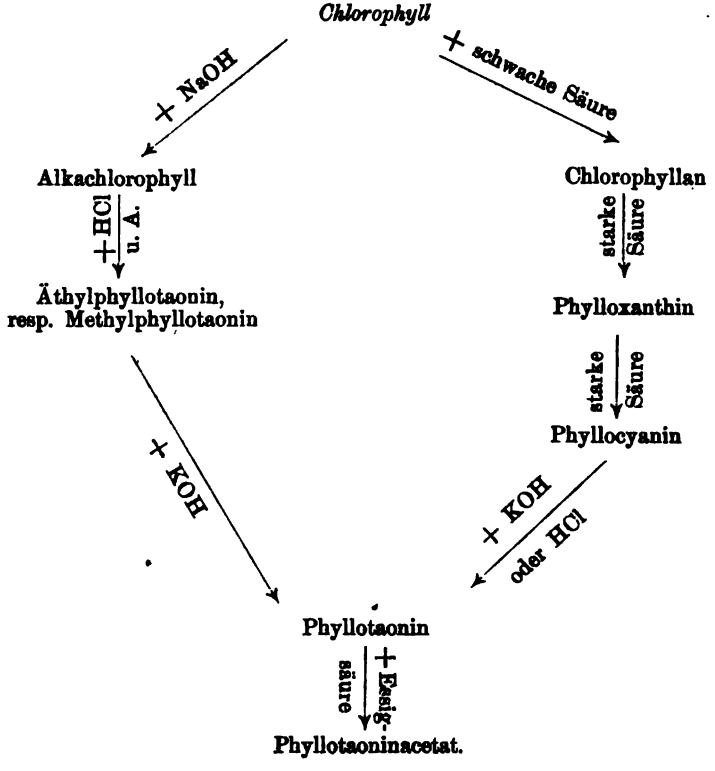
Die Formel der wasserfreien Verb. ist $C_{27}H_{26}O_9$ u. die der wasserhaltigen Verb. $C_{27}H_{26}O_9.H_2O$. Über die chemische Natur läfst sich zunächst noch nichts aussagen. Sie löst sich leicht in Alkalien, die Lösung wird an der Luft braun und verharzt. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Eisenchlorid violett, reduziert Silbernitrat und auch ziemlich rasch FEHLING'sche Lsg. Die frisch bereitete ammoniakal. Lsg. fällt fast alle Metallsalze, eine bestimmte Verb. konnte aber nur mit Silber erhalten werden, deren Analyse zu der Formel $C_{27}H_{29}O_9Ag$ führte. Durch Einw. von Jodäthyl auf diese Verb. erhält man keinen entsprechenden Äther, sondern Jodsilber und die ursprüngliche Substanz. Durch längere Einw. von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht aus der ursprünglichen Substanz eine Verb. $C_{27}H_{28}O_9.H_2O$, die sich nicht mehr in Alkalien l. Schmilzt man die ursprüngliche Substanz mit Kali, so erhält man Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, die mit der normalen Säure identisch war, andere Prodd. bei dieser Rk. konnten zunächst nicht aufgefunden werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 219—25. [4/3.*].) SACHSSE.

A. Kossel u. **Albert Neumann**, *Nucleïnsäuren*. Jedenfalls giebt es verschiedene Nucleïnsäuren, die einfachsten chemischen Verhältnisse sind aber entschieden in der aus der Thymusdrüse gewonnenen Säure gegeben, da diese bei der Spaltung ausschliefslich Adenin liefert. Vff. bezeichnen diese Säure als *Adenylsäure*. Es giebt indes in der Thymusdrüse zwei Säuren, die beide bei der Spaltung Adenin u. neben diesem eine dritte Säure liefern. Die Zus. derselben läfst sich durch $C_{15}H_{22}N_5P_2O_{12}$, geben, ohne dafs indes damit eine wirkliche Formel ausgedrückt sein soll, das Mol. der Säure ist sicherlich viel gröfser. Vff. vermuten, dafs sie in dieser Säure die den Paranucleïnen entsprechende *Paranucleïnsäure* dargestellt haben. Als Paranucleïne bezeichnet man in der physiologischen Chemie diejenigen phosphorhaltigen Eiweifskörper, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen den Nucleïnen gleichen, die aber bei der Spaltung mit verd. Säuren keine Nucleïnbasen liefern.

Kocht man die Paranucleïnsäure längere Zeit mit W., so verliert die Fl. allmählich ihre Fähigkeit, Eiweifs zu fällen, und es bildet sich ein neues Spaltungsprodukt, die *Thyminsäure*. Diese ist in Wasser bei Ggw. von HCl ll. und enthält reichlich Phosphor. Läfst man stärkere Schwefelsäure, etwa eine solche von 30 Volumprozenten H_2SO_4 während einer Stunde in der Siedehitze auf Thyminsäure einwirken, so hat man dann neben Phosphorsäure eine gut krystallisierende, N-reiche Substanz, die Vff. *Thymin* nennen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle führte zu der Formel $C_{25}H_{26}N_8O_6$. Erhitzt man Thymin etwas über 250°, so schm. es zu einer farblosen Fl., die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Zugleich beginnt es zu sublimieren. Das Thymin besitzt einen nachhaltigen bitteren Geschmack, es hat weder ausgeprägt sauren, noch basischen Charakter. Seine Lsg. wird nicht durch Phosphorwolframsäure, wohl aber durch Quecksilbernitrat gefällt. Wie es scheint, ist das Thymin in allen Nucleïnsäuren enthalten, wenigstens konnten Vff. dasselbe auch noch aus der Hefenucleïnsäure und der Milz darstellen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 194—200. 7/5. [8/12.* 93.].) SACHSSE.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Zur Chemie des Chlorophylls*. Die Kenntnis des Chlorophylls ist bis jetzt trotz der sehr grofsen Litteratur über dasselbe (PRINGSHEIM, TSCHIRCH, HANSEN u. a.) eine sehr dürftige. Eine der umstrittenen Fragen ist, ob das Chlorophyll durch Alkalien modifiziert wird oder nicht — eine Frage, welche Vff. durch Vergleich der Spaltungsprodd. lösten, die beim Einleiten von HCl in eine alkoh. und in eine alkal. Chlorophyllösung auftreten. Diese Spaltungsprodd. sind verschieden, u. wird daher Chlorophyll thatsächlich durch Alkalien angegriffen; die Einw. der letzteren besteht jedoch nicht lediglich in der Abspaltung von Fett-

säureestern des grünen Farbstoffes. Wie aus der tabellarischen Übersicht (s. u.) der Spaltungsvorgänge ersichtlich ist, kommt man zu demselben Endprod., dem *Phyllotaonin*, $C_{40}H_{32}N_4O_5.OH$ (schuppenförmige Krystalle; im reflektierten Licht stahlblau, im durchfallenden undurchsichtig; ll. in sd. A., sd. Ä.; l. in Bzl., CS_2, Chlf., Anilin; violett l. in Eg.; Absorptionsspektrum der Eg.-Lsg. zum Unterschied von dem Phyllocyanin von dem der äth. Lsg. sehr verschieden; besitzt sauren Charakter), ob man Chlorophyll zuerst mit Säuren und darauf das erhaltene Spaltungsprod. mit Alkali, oder ob man Chlorophyll zuerst mit Alkali und danach mit Säuren behandelt. In letzterem Falle wird eine Spaltungsphase übersprungen:



An dem Satze HANSEN's, daſs der FREMY'sche Spaltungsversuch des Chlorophylls (äth. Lsg.) mit HCl nicht zwei neue Farbstoffe, sondern nur eine unvollkommene Trennung des in der gewöhnlichen Chlorophyllösung vorhandenen grünen u. gelben Farbstoffs ergeben habe, ist richtig, daſs die gelbe äth. Schicht den präexistierenden gelben Farbstoff (Carotin, Erythrophyll) enthält; sie enthält aber noch eine zweite gelb gefärbte Substanz, nämlich ein Spaltungsprod. des Chlorophylls, das *Phylloxanthin* (Z. gegen 160°, dunkelgrün, fast schwarz; ll. in Ä., CS_2, Bzl., Chlf.; Absorptionsspektrum sehr ähnlich dem des Phyllocyanins; keine Doppelverb. mit Zinkacetat bildend).

Bei der Einw. von HCl auf eine alkoh. Chlorophyllösung wird zunächst Chlorophyll in *Chlorophyllan* (?) (HOPPE-SEYLER; TSCHIRCH) umgewandelt, dieses in *Phylloxanthin* gespalten, dieses dann durch die weitere Einw. von Säuren zu einem

fettigen Körper (wahrscheinlich Fettsäure oder Fettsäureester) und *Phyllocyanin* (Z. 160—180°, Kryställchen aus Eg.; l. in sd. A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; ferner l. in konz. HCl und H_2SO_4 als Salz; giebt Doppelsalze, z. B. *Phyllocyaninkupferacetat*, $C_{68}H_{71}N_8O_{17}Cu_2$) hydrolysiert. Beim Eindampfen des letzteren mit Salzsäure oder Behandeln mit Alkali entsteht schließlich *Phyllotaonin* (s. o.).

Kocht man Gras 2 Stunden lang mit alkoh. Natron und leitet in die filtrierte Chlorophyllösung HCl kurze Zeit ein, so schlägt die grüne Lsg. über grünlichgelb in purpurn um, es scheiden sich Nadelsterne (im reflektierten Licht purpurfarbig, im durchfallenden braun) ab, welche nach der Reinigung mittels Chlf. und A. bei Anwendung von Methylalkohol *Methylphyllotaonin*, $C_{40}H_{38}N_8O_5(OCH_3)$ (F. ca. 210°, Nadeln, l. in Chlf, Bzl.; verd. Lsgg. nelkenfarbig), bei Anwendung von Äthylalkohol *Äthylphyllotaonin*, $C_{40}H_{38}N_8O_5(OC_2H_5)$ (Nadeln aus Chlf.-A.), sind. Beide Verbb. werden von wss. Alkalien nicht angegriffen, wohl aber, besonders beim Erhitzen, mit alkoh. Alkalilauge verseift, worauf aus der dunkelgrünen, halbkrystallin. Natriumverb. das *Phyllotaonin* (s. o.) mittels Essigsäure gefällt wird.

Über die Natur des Chlorophylls läßt sich aus den bis jetzt gesammelten Erfahrungen noch keine Vermutung aussprechen, und muß zur Aufklärung des Baues des Chlorophyllmoleküls wohl vor allem die analytische Methode (stufenweiser Abbau) walten. (Liebig's Ann. **278**. 329—45. 14/3. Kersal. Manchester.) Wachter.

Marino Zuco und **C. Martini**, *Vorkommen von Neurin im Blute.* Vff. haben das Neurin im freien Zustande im normalen Blute nachgewiesen. Die Möglichkeit, daß das nachgewiesene Neurin erst aus dem Lecithin durch die zu seiner Isolierung nötigen Operationen abgespalten worden sei, ist ausgeschlossen. Jedenfalls muß durch besondere Organe die Umwandlung dieser giftigen Base besorgt werden, deren Anhäufung sonst dem ganzen Organismus tödlich sein würde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 396—99. [15/4.*].) Sachsse.

G. De-Sanctis, *Gebundene Fettsäuren im Lanolin.* Das Lanolin wurde nach der Methode von Kossel u. Obermüller verseift, die Seifen wurden mit Schwefelsäure zers. und dann im Dampfstrome destilliert. Dadurch wurden die Säuren in einen nicht flüchtigen u. einen flüchtigen Anteil zerlegt. Unter den nicht flüchtigen Säuren zählt Vf. auf: *Cerotinsäure, Palmitinsäure, normale Caprinsäure* u. *Oleïnsäure*, unter den flüchtigen Säuren *Stearinsäure, Isovaleriansäure* und *normale Buttersäure*. (L'Orosi **17**. 45—53. Februar.) Sachsse.

C. Chabrié, *Umwandlung der Grundsubstanz des Knorpels während der Ossifikation.* Vf. stellt unter diesem Titel Betrachtungen an über den zwischen Chondrin u. Gelatine bestehenden Zusammenhang. (C. r. **118**. 1057—60. [7/5.*].) Sachsse.

A. Eichholz, *Urobilin.* Da das Chromogen des Harns durch Säuren zers. wird, so muß man bei seiner Darst. die Anwendung von Säuren vermeiden. Vf. fällt daher den Harn mit neutralem Ammoniumsulfat, läßt den Nd. an der Luft trocknen und zieht mit absol. Alkohol das Chromogen neben geringen Mengen präformierten Urobilins aus. Urobilin bildet sich aus dem Chromogen durch Einw. von Säuren oder von Ammoniak. Man fällt dann mit überschüssigem Ammoniumsulfat, trocknet den Nd. und zieht mit A. aus. Vf. beschreibt die optischen Merkmale des Farbstoffes in neutraler, saurer und ammoniakal. Lsg. Der Farbstoff, den man nach der angegebenen Methode aus den Fieberharnen bei Scharlach oder Typhus erhält, ist mit dem Urobilin nicht identisch. Die salzsaure Lsg. ist blaßrot bis dunkelrot, während die des Urobilins hellbraun ist. Dem entsprechen die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten. Nach Mac Mun ist das Hydrobilirubin von Maly ein Oxydationsprodukt. Die Angabe ist nach dem Vf. unrichtig, es ist in Wirklichkeit ein Reduktionsprod. des Bilirubins. Bei Einw. von Na-Amalgam erhält man aus

ihm wahres Urobilin und schliefslich Urobilinogen. MALY's Hydrobilirubin ist also nur ein Zwischenprod. der Reduktion von Bilirubin. Durch Reduktion von Hämatin mit Zinn oder Zink und HCl erhält man ein mit dem Urobilin wenn auch nicht identisches, so doch äufserst ähnliches Prod., wenn man die Behandlung mit dem Reduktionsmittel hinreichend lange fortsetzt. (Journ. of physiol. **14**. 326; Centr.-Bl. f. Physiol. **8**. 46—47. 21/4.) SACHSSE.

Lambert, *Über die organischen Chlorverbindungen des Harns.* Wenn man Harn eindampft und glüht, so entweicht Salzsäure. BERLIOZ und LEPINOIS nehmen an (S. 912), dafs das so entweichende Chlor organisch gebunden gewesen sei. Die Annahme ist nach Vf. völlig unbegründet. Die Salzs. wird vielmehr einfach von der Zers. von Metallchloriden herrühren, sei es spontane Zersetzung von $MgCl_2$, sei es Zersetzung anderer Chloride durch die im Harn enthaltenen fixen organischen SS. Es läfst sich durch das Experiment nachweisen, dafs Kochsalzlsgg., mit Hippurs., Harns. oder Milchs. eingedampft und erhitzt, HCl entwickeln unter Zurücklassung eines alkalischen, Carbonate enthaltenden Rückstandes. (Dafs Milchs. aus Chloriden beim Erhitzen HCl entwickelt, ist eine seit langem bekannte Erscheinung. D. Ref.) (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 446—52.) MUHLERT.

Maurice Arthus, *Eiweifskörper der Milch.* Vf. untersucht, ob das Caseïn der einzige eiweifsartige Körper der Milch ist, oder ob dieselbe, wie HAMMARSTEN und SEBELIEN glauben, noch Albumin und Globulin enthält. Das Caseïn ist auf keine Weise koagulierbar, dagegen gelang es Vf., sowohl in der Kuh- wie in der Ziegenmilch nach Ausfällung des Caseïns auf mehrfache Weise koagulierbare Eiweifssubstanzen nachzuweisen. Dafs diese koagulierbaren Eiweifskörper wirklich als Albumine und Globuline bezeichnet werden müssen, geht aus folgendem Vers. hervor: Wenn man nach der Käsebildung durch Labferment das Serum durch Filtration vom Käse trennt, das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia sättigt, so scheidet sich das Laktoglobulin in Flocken aus, während das Laktalbumin noch gelöst bleibt. (Arch. de physiol. [5.] **4**. 673; Centr.-Bl. f. Physiol. **8**. 47—48. 21/4.) SACHSSE.

von Noorden und **N. Zuntz**, *Die Einwirkung des Chinins auf den Stoffwechsel des Menschen nach Selbstversuchen von Irisawa.* VON NOORDEN bespricht die Beobachtungen über die *Einwirkung des Chinins auf den menschlichen Stoffwechsel.* Als wichtigstes Resultat ergiebt sich eine wesentliche und nachhaltige Verminderung des Eiweifsumsatzes unter Chiningebrauch. Da nach den unten folgenden Versuchen von ZUNTZ es ausgeschlossen ist, dafs durch Chinin zunächst die Oxydationsprozesse beschränkt werden und durch Anhäufung von Kohlenhydraten und Fett im Körper sekundär Eiweifs erspart wird, so bleibt nur die Annahme, dafs Chinin einen direkten Einfluſs auf den Eiweifsverbrauch der Zellen ausübt, z. B. durch Lähmung irgend einer spezifisch mit Eiweifsverbrauch verknüpften Funktion.

ZUNTZ berichtet über *Respirationsversuche*, die er im Anschluſs an die vorstehenden Verss. ebenfalls an IRISAWA angestellt hat. Eine Einw. des Chinins auf den O-Verbrauch im nüchternen Zustande war nicht festzustellen, für CO_2 gilt dasselbe. Unverkennbar bleibt nur die Steigerung der Atemgröfse unter dem Einflusse von Chinin. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 203—9. 7/5. [26/1.*].) SACHSSE.

Analytische Chemie.

C. Glücksmann, *Das spezifische Gewicht als Prozentgehaltsbestimmung.* Vf. hat früher eine Formel entwickelt, mit Hilfe deren die zur Verdünnung einer bestimmten Lsg. von bekanntem spezifischen Gewicht auf das verlangte spezifische Gewicht er-

forderliche Wassermenge ermittelt werden kann. Handelt es sich darum, den Prozentgehalt einer Lsg. von bekanntem spezifischen Gewicht (s_1) zu bestimmen, so hat man folgendermaßen zu verfahren: Man bereitet sich eine kleine Menge derselben, die etwas konzentrierteren Lsg. und bestimmt das spezifische Gewicht (s_2); der Prozentgehalt dieser Lsg. (p_2) ist bekannt. Darauf verdünnt man, bis eine verdünntere Lsg. entsteht, deren spezifisches Gewicht (s) man ebenfalls bestimmt. Den Prozentgehalt derselben (p) kennt man, wofern man das Gewicht des ursprünglichen und des zugesetzten Lösungsmittels bestimmt. Den fraglichen Prozentgehalt (p_1) giebt dann die Gleichung:

$$p_1 = \frac{p_2 s_2 (s_1 - s) + p s (s_2 - s_1)}{s_1 (s_2 - s)} = p_2 - \left[\frac{s(s_2 - s_1)}{s_1 (s_2 - s)} \times (p_2 - p)\right].$$

Diese Formel ist, wie leicht ersichtlich, auch als Interpolationsgleichung zu benutzen, wenn eine Tabelle zu Gebote steht, welche die Beziehung zwischen spezifischem Gewicht und Prozentgehalt der betr. Lsg. nur in größeren Intervallen enthält. Man erspart sich in solchen Fällen die Darstellung der konzentrierteren u. der verdünnteren Lsg. Eine weitere Vereinfachung der Gleichung ergiebt sich für eine Reihe von Salzlsgg., deren fraglicher Prozentgehalt wegen der geringeren Kontraktionsverhältnisse mit alleiniger Zuhilfenahme des spezifischen Gewichtes einer konzentrierteren Lsg. von bekanntem Prozentgehalt mit hinreichender Annäherung abgeleitet werden kann. Man setzt in diesem Falle in die angegebene Formel $p = 0$ und $s = 1$ und hat dann folgende einfachere Gleichung:

$$p_1 = \frac{s_2 (s_1 - 1)}{s_1 (s_2 - 1)} \times p_2.$$

(Pharm. Post **27**. 193. 6/5.) Meyer.

J. van Eyk, *Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium.* Das Reagens bereitet Vf., der amerikanischen Pharmakopöe folgend, in der Weise, daß er 30 g Kobaltnitrat in 60 g W. l., 100 ccm 50%ige Lsg. von Natriumnitrit zufügt und nach Aufhören der NO-Entw. filtriert. Das Natriumkobaltnitrit kann durch A. aus der wss. Lsg. gefällt werden. Mit Hilfe desselben läßt sich Kalium noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 nachweisen. Auch NH_4-Salze werden durch das Reagens gefällt, aber erst bei einer Verdünnung von 1 : 2000, die meisten übrigen Metallsalze erst in bedeutend konzentrierterer Lsg. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**. 136—39. 11/5.) Mühlert.

Oskar Kassner, *Über Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Analyse.* Aus *Chromalaun* wird durch Natriumsuperoxyd zuerst Chromhydroxyd gefällt, welches durch weitere Einw. zu chromsaurem Natrium oxydiert wird. Auch aus Chromsäure wird zuerst Chromhydroxyd abgeschieden und durch weitere Einw. chromsaures Natrium erzeugt. Aus chromsaurem Natrium, Natriumsuperoxyd und HCl entsteht eine tiefblaue Färbung, die in den Ä. übergeht. — Aus *Uranylnitrat*-Lsg. entsteht durch Natriumsuperoxyd Natriumperuranat, $Na_4U_2O_9 + 8H_2O$. — *Mangansulfat* wird durch Na_2O_2 in Mangansuperoxydhydrat, nicht in Manganat übergeführt. Kaliumpermanganat wird durch Na_2O_2 nur reduziert. — Alle *Eisensalze* geben mit Na_2O_2 Hydroxyd, Eisensäure entsteht nicht; denn eisensaures Natrium wird durch Na_2O_2 reduziert. — Auf dieses Verhalten gründet Vf. folgende quantitative Methoden. Aus einer Lsg. von *Chromalaun* und *Mangansulfat* wird durch Na_2O_2 in bedecktem Glase unter Erwärmen Mangansuperoxyd gefällt und das letztere als Mn_3O_4 zur Wägung gebracht; im Filtrat ist das Chrom als Chromat, dasselbe wird nach dem Eindampfen reduziert und mit NH_3 als Hydroxyd gefällt. — Ebenso kann aus einer Lsg. von *Eisen* und *Chrom* das Eisen ohne vorhergehende Oxydation durch Na_2O_2 als Eisenhydroxyd gefällt und als Fe_2O_3 gewogen werden, im Filtrat bestimmt man das Chrom wie oben. — Zum quantitativen *Nachweis von Eisen, Chrom und Mangan* verfährt Vf.

folgendermafsen. Die mit NH_3 erzeugten Ndd. werden mit W. u. Na_2O_2 behandelt, wobei Chrom als Chromat in Lsg. geht. Die Rückstände von Eisen und Mangan werden mit Na_2O_2 geschmolzen, wobei das Mangan in Manganat und beim Auflösen in Permanganat übergeht. Ein Überschufs von Na_2O_2 ist bei dieser Schmelze zu vermeiden. — *Ferricyankalium* kann mit Na_2O_2 zu Ferrocyankalium reduziert und als solches titrimetrisch bestimmt werden. — Von den Edelmetallen werden Quecksilbersalze, Silbersalze und Goldsalze durch Na_2O_2 zu Metall reduziert. Platinchlorid und Palladiumchlorür werden nur dann zu Metall reduziert, wenn zuvor aus den Lsgg. die überschüssige HCl durch Silbernitrat entfernt ist. — *Antimonsulfid* wird bei passender Behandlung durch Na_2O_2 quantitativ in antimonsaures und schwefelsaures Natrium, analog *Zinnsulfid* und *Zinnsulfür* in zinnsaures und schwefelsaures Natrium und *Schwefelarsen* in arsensaures und schwefelsaures Natrium verwandelt. Vf. gründet auf dieses Verhalten Trennungsmethoden. Zur quantitativen Trennung werden die Metalle als Sulfide gefällt, die Sulfide mit 30 ccm kalten W. und Na_2O_2 in kleinen Portionen versetzt, die Fl. mit Nd. im Silbertiegel eingedampft und geschmolzen, die Schmelze mit W. und ein Drittel A. aufgenommen und vom pyroantimonsauren Natrium abfiltriert. Das pyroantimonsaure Natrium wird mit HCl und Weinsäure gelöst, als Sulfid gefällt, mit rauchender HNO_3 oxydiert und als Sb_2O_4 gewogen. Aus dem wss.-alkoh. Filtrat wird der A. verjagt, mit H_2SO_4 schwach angesäuert, die ausgeschiedene Zinnsäure in NaOH aufgenommen, CO_2 eingeleitet, Salmiak hinzugefügt, $^1/_2$ Stunde gekocht und 24 Stunden absitzen gelassen. Das so abgeschiedene Zinn wird als Zinnoxyd gewogen. Das Arsen wird aus dem Filtrat als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt u. als pyroarsensaure Magnesia gewogen. — Zur qualitativen Prüfung werden die Sulfide mit W. und Na_2O_2 handelt, eine Probe der Lsg. gekocht und mit HCl und KJ auf Anwesenheit von Antimonsäure geprüft. Bei Anwesenheit von Antimon wird die Fl. gekocht, mit W. und A. verd. u. filtriert. Das Filtrat wird von A. befreit, mit H_2SO_4 und Salmiak versetzt und gekocht. Ist Zinn vorhanden, so scheidet es sich nun ab. Im Filtrat wird Arsen durch die Magnesiamischung nachgewiesen. — *Wismuthydroxyd* wird durch Na_2O_2 in Wismutsäure übergeführt. (Arch. d. Pharm. **232**. 226—40. 29/4. [Februar.] Breslau. Pharmazeut. Univ.-Institut.) FROMM.

P., *Der Gooch'sche oder Filtriertiegel.* Die Vorzüge des GOOCH'schen Tiegels (**92**. II. 1047 bei PAUL), die Beschaffung des als Filterschicht verwendeten Asbestes und die Handhabung des Filtriertiegels werden beschrieben. Vf. erprobte den Tiegel bei Bestimmung von $BaSO_4$, AgCl, $MgNH_4AsO_4$, Cr_2O_3 etc., verwendete auch einen GOOCH'schen Tiegel mit durchlochtem Deckel als ROSE'schen Tiegel zum Glühen von Stoffen im O-, H- u. H_2S-Strome. (Um bei letzterer Verwendung den störenden Einfluss der Verbrennungsgase der Heizflamme abzuhalten, ist aber der Siebboden des Tiegels mit einer gut passenden Kappe zu versehen, wie solche die ursprünglichen GOOCH'schen Tiegel aus Pt schon vor mehr als 10 Jahren aufwiesen. D. Ref.) Entgegen anderwärts gemachten Erfahrungen hält Vf. den GOOCH'schen Tiegel für ungeeignet zur Bestimmung gewisser Sulfide, weil der gleichzeitig mit abgeschiedene fein verteilte S sehr schwer zurückzuhalten sei, und man nicht beurteilen könne, ob nicht auch ein Teil des betreffenden Sulfids mit durchgerissen werde. (Pharm. Centr.-H. **35**. 273—74.) HEFELMANN.

G. Perrin, *Änderung bei Ausführung der Elementaranalyse sehr flüchtiger Körper.* Die Elementaranalyse, an sich eine mühsame Arbeit, wird noch sehr erschwert, wenn man leicht flüchtige Körper zu untersuchen hat. Vf. hat nun folgende Abänderung getroffen, welche gestattet, das Fläschchen, in welchem die zu untersuchende Substanz sich befindet, stets im geeigneten Momente zu zertrümmern. In die eine Bohrung eines doppelt gebohrten Kautschukstöpsels wird eine kleine Glasröhre *AK* ge-

geben, welche 2 cm über den Stöpsel hinausgeht. In diese Röhre wird mit schwacher Reibung ein Glasstab *EF* eingeführt, der bis zu jener Stelle reicht, wo man das Kölbchen zerbrechen will. Der Glasstab *EF* wird mit der Röhre *AK* durch ein Kautschukröhrchen *AB* verbunden, welches bei *A* u. *B* durch einen Bindfaden befestigt ist. In die andere Bohrung des Kautschukstöpsels kommt eine umgebogene und in

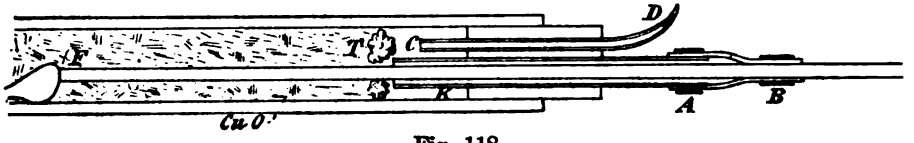


Fig. 118.

eine Spitze ausgezogene Röhre *CD*, durch welche der Sauerstoff zum Schlusse eingeleitet wird. Bei *T* befindet sich ein Asbestpfropfen, damit die Röhre *CD* nicht von CuO verstopft wird. Nun wird CuO bis zum Ende des Glasstabes gegeben, dann wird behutsam das Kölbchen mit der zu prüfenden Fl. in das Verbrennungsrohr gegeben und dieses dann wie gewöhnlich gefüllt. Hierauf werden die Flammen der hinteren Partie des Ofens angezündet und eine oder zwei der vorderen. Wenn das CuO die richtige Temperatur erreicht hat, wird an dem Kautschukröhrchen gezogen, welches den Glasstab in Bewegung versetzt, und dadurch das Kölbchen zertrümmert. Die Fl. ergießt sich auf eine kalte Partie der Röhre, die mit CuO angefüllt ist, wird von diesem aufgesaugt, verflüchtigt sich nur langsam, und die Verb. geht regelmäßig vor sich. (Mon. scient. **13**. 340.) MUHLERT.

G. Meillère, *Bestimmung der Chloride in organischen Stoffen, Extrakten, Pflanzenaschen, organischen Flüssigkeiten, Milch, Blut, Urin, Magensaft, gegorenen Getränken etc.* In allen vorgenannten Stoffen wird Cl bekanntlich in der Asche bestimmt. Um Cl-Verluste beim Veraschen zu vermeiden, schlägt Vf. einen Zusatz von *Calciumnitrat* vor. Zur Cl-Bestimmung, z. B. im Harn, verdampft Vf. 5—10 ccm mit 5—10 ccm 20%ig. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. in flacher Pt-Schale zur Trockne und brennt den Rückstand allmählich mit kleiner Flamme weiß. Die Asche wird mit W. aufgenommen, von dem Unl., worin sich alle Phosphate befinden, abfiltriert und im Filtrat Cl titriert nach schwachem Übersättigen mit verd. H_2SO_4 unter Verwendung von Tropaeolin als Indikator und Zusatz von 1 g Kreide (um die Tropaeolinfärbung unschädlich zu machen). Die erste Rosafärbung gilt als Endpunkt. Bei der Titerstellung der $AgNO_3$-Lsg. nach MOHR verwendet man eine titrierte NaCl-Lsg., der man, genau wie beim Vers., dieselben Mengen $Ca(NO_3)_2$, H_2SO_4, 1 g Kreide, Tropaeolin und K_2CrO_4 als Indikator zugesetzt hat. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 497—99.) HEFELMANN.

Henrik Sandlund, *Nachweis von Jod im Harn.* Vf. vergleicht die für diesen Nachweis vorgeschlagenen Methoden und bevorzugt für die qualitative Probe das alte Verf. mit verd. H_2SO_4, CS_2 oder Chlf., Stärkekleister u. wss. Kalium- oder Natriumnitritlsg., welches noch bei einem Jodgehalt von $^1/_{1000}$% sichere Resultate giebt. — Die für die quantitative Probe vorgeschlagenen Methoden entbehren nach Vf. der Einfachheit. Darum werden die folgenden zwei Methoden in Vorschlag gebracht. 1. Der Harn wird mit HNO_3 und Silbernitrat versetzt; die Silberfällung mit Zn u. HCl reduziert, die Jodzinklsg. mit Fe_2Cl_6 destilliert und das in Jodkaliumlsg. aufgefangene Destillat mit $^1/_{100}$-Normalthiosulfatlsg. titriert. 2. Bei geringem Jodgehalt wird der Harn mit Soda eingedampft, der Rückstand verascht, die Asche gelöst, die Lsg. angesäuert und mit Fe_2Cl_6 destilliert u. das Destillat wie oben titriert. (Arch. der Pharm. **232**. 177—83. 29/4. [August 1893.] Marburg. Pharmaceut. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

F. A. Gooch und **B. Hodge**, *Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn.* Nach KÖHLER (**89**. II. 59) wird aus Lagg. von Sb, Sn und As in 20%ig. HCl durch H_2S nur As, und zwar vollständig gefällt. Im Gange der Analyse ist es aber erstens umständlich, genannte Metalle in 20%ig. HCl-Lsg. überzuführen, und zweitens kann ausfallender S irrtümlich als As_2S_3 gedeutet werden. GOOCH hatte vor Jahren gezeigt, dafs man As von Sb trennen kann durch Verflüchtigung des As mittels HCl aus dem durch KJ reduzierten Antimoniat- und Arseniatgemisch. Dieses Verf. eignet sich auch zur Trennung des As vom Sn. Löst man Arseniat mit 3 g KJ in 5 ccm W. und destilliert das Gemenge im MOHR'schen Destillationsapparat mit 5 ccm HCl (D. 1,20) bis fast zur Trockne ab, fängt das Destillat in 20%ig. HCl auf, entfärbt das freie J durch saure $SnCl_2$-Lsg. (20% HCl enthaltend), so kann man durch H_2S das As ausfällen. Bei einmaliger Destillation gelingt es, 0,003 g As überzutreiben, durch viermalige Destillation mit 10 ccm HCl (D. 1,20) 0,01 g As. Das Verf. gestattet noch, 0,0001 g As bei Ggw. von 0,4 g Sb oder 0,5 g Sn sicher nachzuweisen. Bei Ggw. von viel Sb geht bei zu weit getriebener Destillation (Indikator: braunrote Dämpfe im Abzugsrohr) etwas SbJ_3 über. Man konzentriert die Flüssigkeit daher in diesem Falle nicht zu stark. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **47**. 382—85. Kent. Chem. Lab. d. Yale Coll.; Z. anorg. Ch. **6**. 268—72.) HEFELMANN.

Oskar Bernheimer, *Über die Wertbestimmung der Pottasche.* Bei der allgemein üblichen Pottascheuntersuchung werden nach Feststellung der Gesamtalkalinität Kaliumsulfat, Chlorkalium und Natriumcarbonat, bei genaueren Untersuchungen auch Kaliumphosphat und Kaliumsilikat bestimmt. Handelt es sich um die Analyse von Pottasche aus Schlempekohle, bekanntlich ein sehr stickstoffreiches Material, so ist es, wie Verfasser zeigt, nötig, den Stickstoffgehalt zu berücksichtigen, welcher häufig 0,5% und mehr beträgt. Liegt dieser Stickstoff in der Form von Cyankalium vor, so enthält eine solche Pottasche ca. 2% und event. auch mehr ihres angeblichen Kaliumcarbonatgehaltes als stickstoffhaltige Substanz. Der Käufer wird also um zwei oder mehr Prozente K_2CO_3 und dementsprechend auch um ebensoviel Na_2CO_3 geschädigt.

Um die praktische Bedeutung dieser Thatsache zu illustrieren, werden einige Analysen stickstoffhaltiger Pottasche mitgeteilt. (Chem.-Ztg. **18**. 742—43. 19/5.) MEYER.

G. Guasti, *Reaktionen des Phenacetins.* Nach der italienischen Pharmakopöe soll die Ggw. von Acetanilid im Phenacetin durch das Auftreten des Isonitrilgeruches entdeckt werden, sobald man die fragliche Substanz mit etwas alkoh. Natronlauge und Chlf. behandelt. Da aber Phenacetin Oxyäthylacetanilid ist, so müfste diese Substanz selbst schon für sich allein Isonitril geben, was nach RITSERT auch der Fall ist. Da aber RITSERT nur Handelsprodukte untersucht hat, so schienen dem Vf. noch einige Zweifel möglich, und er hat sich daher selbst absolut reines Phenacetin dargestellt u. auch an diesem die Richtigkeit der RITSERT'schen Beobachtung bestätigt gefunden. Die Isonitrilprobe ist also zur Auffindung von Antifebrin im Phenacetin untauglich. Als beste empfiehlt Vf. hierzu die Methode von HIRSCHSOHN (**89**. I. 144). (L'Orosi **17**. 111—15. April. Rom. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

L. Barthe, *Bestimmung des Salols und des Kresalols. Salolisierte Verbandstoffe.* Salol und Kresalol werden durch Alkalien bei 70—100° im Sinne nachstehender Gleichungen verseift:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COOC_6H_5} + KOH = C_6H_4{<}^{OH}_{COOK} + C_6H_5OH.$$

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COOC_6H_4CH_3} + KOH = C_6H_4{<}^{OH}_{COOK} + C_7H_7OH.$$

Neben K-Salicylat entstehen Phenol, bezw. Kresol. Ausführung: Man verseift 0,214 g Salol oder 0,228 g Kresalol mit 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-KOH-Lsg. in geschlossener Flasche 1 Stde. lang im sd. Wasserbade, läfst erkalten, fügt zu 10 ccm der Lösung 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4 und einige Tropfen 2%ig. alkoh. Stockrosenextraktes und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-KOH-Lsg. zurück bis zur Grünfärbung (vgl. S. 604). Phenol und Kresalol beeinflussen, weil indifferent gegen den Indikator, die Genauigkeit der Salicylsäuretitration nicht. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-KOH = 0,0214 g Salol, bezw. = 0,0288 g Kresalol.

Salolisierte Verbandstoffe (Gaze, Watte etc.). Man verfährt wie oben: Erhitzen von 4 g Verbandstoff mit 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-KOH-Lsg. etc. (J. Pharm. Chim. [5.] **29**. 489—92.) HEFELMANN.

Harmar Denny Paxton, *Bestimmung von Glycerin im Wein.* 10 ccm Wein sollen, mit genügend viel gebranntem Kalk behandelt, auf Filtrierpapier getropft und an der Luft getrocknet werden. Das Papier wird im SOXHLET'schen Apparat mit absol. A. extrahiert, der Extrakt wird in einer langhalsigen Flasche eingedampft, der Rückstand wird mit Ä.-A. aufgenommen, event. filtriert, eingedampft, getrocknet u. gewogen. In demselben Wein fand der Vf. in zwei Verss. 0,1025 u. 0,1273 g Glycerin und darauf, dafs dieser Wein, als er ihn nach der Berliner und der Methode von LECCO untersuchte, gleichfalls grofse Abweichungen der Einzelresultate, aber niedrigere Zahlen ergab, glaubt der Vf., eine Empfehlung seiner Modifikation stützen zu können. (Chem. News **69**. 235—36. 18/5.) BODLÄNDER.

F. Filsinger, *Stärkebestimmung in der Preſshefe.* Die bisher empfohlenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der der Preſshefe beigemischten Stärke sind wenig zuverlässig und meist umständlich. FICKERT hat nun beobachtet, dafs, wenn man stärkehaltige Hefe mit W. gleichmäfsig verrührt und absetzen läfst, zuerst die Stärke zu Boden sinkt und darauf die Hefezellen sich ablagern. Beim Zusatz von Jodjodkaliumlsg. läfst sich die schwerere Jodstärke durch wiederholtes Abheben der aufgeschwemmten Hefe fast quantitativ isolieren. Dieselbe wird auf gewogenem Filter bei 105° getrocknet, wobei sich das Jod bis auf unbedeutende Spuren verflüchtigt, und gewogen. Bei der Berechnung des Stärkemehlzusatzes ist zu berücksichtigen, dafs das Kartoffelmehl des Handels durchschnittlich 15% Feuchtigkeit enthält. Einige Versuchsreihen, bei denen Mischungen reiner Preſshefe mit Kartoffelstärke zur Verwendung gelangten, ergaben, dafs Mischungen mit 10% Stärke fast denselben Wert wiederfinden liefsen, während bei geringerem Gehalt im allgemeinen weniger gefunden wurde. Wie grofs die Abweichungen waren, giebt Vf. nicht an. (Chem.-Ztg. **18**. 742. 19/5.) MEYER.

H. C. Prinsen Geerligs, *Soll man glucosehaltige Säfte mit neutralem oder mit basischem Bleiacetat klären?* SAILLARD hatte behauptet (Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dissert. 1892), dafs durch die Behandlung der Zuckersäfte mit basischem Bleiacetat die Polarisation derselben verändert würde, indem ein Teil der Lävulose niedergeschlagen würde. Wie Vf. nachweist, sind die meisten Zuckersäfte so sauer, dafs durch die geringe Menge Bleiessig noch keine alkal. Rk. hervorgerufen wird, also überhaupt auch keine Fällung von Lävulose eintreten kann. Bei frischen Säften kann man statt mit basischem auch mit neutralem Bleiacetat klären, bei verkochten Dicksäften dagegen bekommt man mit letzterem keine völlige Aufhellung, da die dunkel gefärbte Glucins. und verwandte Zersetzungsprodd. der Lävulose erst durch basisches Bleiacetat gefällt werden. Vf. warnt davor, letzteres Reagens durch Zugeben von Ammoniak zu neutralem essigsauren Blei zu bereiten, da Glucosebestimmungen, die man etwa noch mit der geklärten Lauge vorzunehmen hat, dann fehlerhaft werden, indem das durch FEHLING'sche Lsg. aus dem essigsauren Ammon frei gemachte

Ammoniak Kupferoxydul auflöst. Um mit HCl invertierte, stets sehr dunkle Säfte zu klären, empfiehlt Vf. einen Zusatz von Natriumsulfit. (Sep. v. Vf.; Arch. Javazuckerindustrie 1894.) MUHLERT.

Patente.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Disazofarbstoffen mit der α_1 α_2-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe in Mittelstellung.* Durch Kombination von Diazoverbb. mit der sog. CLÈVE'schen δ-Naphtylaminsulfosäure erhält man Amidoazoverbb., welche sich glatt aufs neue diazotieren und weiter mit Phenolen, Aminen u. deren Sulfosäuren kuppeln lassen. Als besonders wertvoll haben sich diejenigen Kombinationen erwiesen, welche in Endstellung α- und β-Naphtylamin und deren Substitutionsprodd. enthalten. Die so dargestellten Farbstoffe entsprechen im allgemeinen denjenigen des Patentes Nr. 48 924; sie zeichnen sich jedoch durch gröfsere Walkechtheit, sowie durch ein besseres Egalisierungsvermögen vor jenen aus. (Patentbl. 15. 322. DRP. 73 901. 10/9. 91.)

R. Nietzki, Basel, *Darstellung beizenfärbender Thioninfarbstoffe.* Die nach Pat. Nr. 45 839 darstellbaren Merkaptane und Disulfide von p-Diaminen, sowie solche Körper, welche leicht in diese übergehen, wie z. B. die Thiosulfosäuren, kombinieren sich mit Gallussäure und analogen Körpern zu beizenziehenden Thioninfarbstoffen, wenn man sie gemeinschaftlich mit diesen in alkal. Lsg. oxydiert. Löst man beispielsweise das Merkaptan des p-Amidodimethylanilins in überschüssiger Alkalilauge u. fügt die molekulare Menge Gallussäure hinzu, so färbt sich die Fl. wie eine Indigküpe an der Oberfläche blauviolett, u. die Oxydation kann durch Einblasen von Luft zu Ende geführt werden. Wendet man das Disulfid an, so mufs dieses durch Lösen in Säure und Fällen mit überschüssigem Alkali möglichst fein in der Fl. suspendiert werden. Da sich die Thiosulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalilauge leicht in Disulfide und schweflige Säuren spalten, und letztere die alkal. Oxydation nicht beeinflufst, so bedient man sich mit Vorteil dieser Säuren. Die aus Gallussäure, Tannin und Gallaminsäure entstehenden Farbstoffe scheinen identisch zu sein; es ist daher anzunehmen, dafs die letzteren beiden Körper im Laufe der Rk. zuerst in Gallussäure übergehen. Die Farbstoffe zeigen in allen Fällen, ähnlich dem Gallocyanin, sowohl einen schwach basischen, als schwach sauren Charakter. Sie bilden sowohl mit Mineralsäuren als mit Alkalien leicht lösliche Salze. Essigsäure scheidet aus den letzteren, Natriumacetat aus ersteren den freien Farbstoff in bronzeglänzenden, in W. schwer löslichen Krystallen ab. Auf Chrom- und Thonerdebeize erzeugen sie violette bis blaue Färbungen. Die Chromlacke sind durch grofse Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Walke und Licht ausgezeichnet. In einer Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften einer gröfseren Anzahl hierhergehöriger Farbstoffe zusammengestellt. (Patentbl. 15. 266. DRP. 73 556. 8/2. 93.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von Amidophenol- u. Amidokresolsulfosäure.* Anilindisulfosäure und Toluidindisulfosäure werden beim Verschmelzen mit Alkalien bei etwa 200° in Amidophenol-, bezw. Amidokresolsulfosäuren übergeführt. Zur Verwendung kommt die durch Sulfurieren aus Metanilsäure hergestellte Anilindisulfosäure, sowie die durch Sulfurierung des p-Toluidins entstehende p-Toluidindisulfosäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure erhält man aus der Amidophenolsulfosäure das bekannte m-Amidophenol, aus dem nächst höheren Homologen das Amidokresol vom F. 160—161° von der Konstitution CH_3: $OH:CH_3 = 1:2:4$. Von den bekannten Isomeren unterscheiden sich die Säuren durch ihre Rkk. mit Eisenchlorid. (Patentbl. 15. 338. DRP. 74 111. 25/12. 91.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung einer bei der Oxydation Anthrachinon-β-disulfosäure liefernden Anthracendisulfosäure.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes entstehen neben der Anthracenmonosulfosäure verschiedene Disulfosäuren. Von diesen besitzen zwei ein besonderes Interesse; es ist dies zunächst die Anthracen-γ-disulfosäure; zweitens eine

neue Säure, welche bei der Oxydation die Anthrachinon-β-disulfosäure liefert. Die beiden Säuren können mittels ihrer Bariumsalze getrennt werden. Als Gemenge werden sie erhalten, wenn man das Sulfurierungsgemisch nach Abscheidung der Monosulfosäure mit Salzsäure 5—6 Stdn. auf etwa 200° erhitzt, wobei die übrigen Isomeren ihre Sulfogruppen abspalten, oder wenn man das Sulfurierungsgemisch in kochendes Salzwasser einlaufen läßt, nach dem Eindampfen der Mutterlaugen. Als Hauptprod. erhält man hierbei eine Anthracendisulfosäure, welche bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure Anthrachinon-β-disulfosäure liefert. Die Anthrachinon-β-disulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Ätznatron reines Anthrapurpurin. (Patentbl. **15**. 322. DRP. 73 961. 4/7. 93.; Zus.-Pat. zu 27 226. 31/1. 93. — C. **94**. I. 704.)

Ch. Blancan, Paris; *Anstrichmasse*. Die Masse besteht aus einer Mischung von Aluminiumpulver mit einer mittels Borax, kaustischen oder kohlensauren Alkalien hergestellten, konz. (10 bis 30%ig.) Schellacklsg. Zur Färbung setzt man auf 1 l etwa 1—20 g Anilinfarben zu. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit empfiehlt sich ein Zusatz von Auszügen aus Ochsengalle, Quillayarinde, Seifenkraut u. dergl., welcher etwa $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ des gelösten Schellacks betragen soll. Die Masse eignet sich zum Anstreichen und Drucken, sowie zum Gebrauch als Tinte und Malerfarbe. (Patentbl. **15**. 217. DRP. 73 266. 16/12. 92.)

R. Jürgensen, Wöllau, Steyermark, **F. Niess**, Straßburg-Neudorf, u. **G. Gümbel**, Straßburg i. E., *Klebemittel nach Art des durch Patent Nr. 72 362 geschützten, im besonderen zum Dichten von Behältern für Petroleum*. Die Masse wird dargestellt durch Vermischen von 70 Teilen auf 25° B. eingedampfter Abfalllauge der Sulfitcellulose mit 5 Teilen kochenden Leimes etc. unter Zusatz von 25 Teilen hydraulischen Kalkes oder Cementes. Die mit dieser Masse ausgegossenen Behälter können nach einigen Stunden mit den Fll. (Petroleum, Öl, Benzin etc.) gefüllt werden. Die dichtende Schicht wird unter dem Einfluß der Fl. im Behälter nicht hart u. spröde, sondern sie bleibt plastisch und weich, so daß sie auch bei Stößen oder Schlägen gegen die Außenwand des Behälters nicht abspringt. (Patentbl. **15**. 283. DRP. 73 718. 25/5. 92.)

A. Voswinkel, Berlin, *Darstellung gelatinierter Nitrocellulose*. Die Verff. zur Herstellung rauchlosen Schießpulvers zerfallen im wesentlichen in zwei Teile, das Nitrieren der Cellulose u. das Gelatinieren des Nitroprod. Beide Phasen lassen sich zu einem einzigen Verf. vereinigen, indem man die Cellulose mit einem Gemisch von gleichen Teilen Zinkchloridlösung, Essigsäure u. rauchender Salpetersäure behandelt. Bei einer Temperatur von 10—15° ist das Ganze nach einigen Tagen zu einer gelatinösen Masse erstarrt, die mit W. ausgeknetet und getrocknet wird. (Patentbl. **15**. 333. DRP. 74 070. 30/4. 93.)

A. Voswinkel, Berlin, *Darstellung von α-Trinitrophenol- (bezw. -naphtol-) dinitroglycerin*. In den Dinitroäthern des α-Chlor- oder Bromhydrins, Körpern, welche durch Schlag nicht explodieren, ist das Chlor- oder Bromatom sehr reaktionsfähig. Läßt man z. B. gleiche Moleküle α-Chlor- oder Bromhydrindinitroäther und pikrinsaures Kalium, am besten in alkohol. Lsg., auf einander wirken, so findet unter Austritt von Chlorkalium eine Kondensation zu α-Trinitrophenoldinitroglycerin statt. In gleicher Weise reagieren die Mono-, Di- u. Trinitroderivate des α- u. β-Naphtols. Die in angegebener Weise erhaltenen Verbb. sind durch große Explosionsfähigkeit ausgezeichnet. (Patentbl. **15**. 334. DRP. 74 253. 28/5. 93.)

G. Schicht, Aussig a. d. Elbe, *Herstellung von festen Kali- und Kali-Natron-Seifen*. Die Herstellung von festen Kali-, bezw. Kalinatronseifen bietet besondere Schwierigkeiten. Verss., solche Seifen durch Konzentration des Seifenbreies durch Abdampfen herzustellen, führen nicht zum Ziel, da hierbei die Masse sehr leicht anbrennt und außerdem infolge Zersetzung sich dunkel färbt. Um diese Übelstände zu vermeiden, kommt eine sehr konzentrierte Kalilauge von etwa 130° Siedepunkt zur Verwendung. Man giebt die auf etwa 100° erhitzten Fette zu der auf etwa 135° erhitzten Lauge unter beständigem Umrühren, wobei eine sofortige Verseifung ohne jede Bräunung oder Zers. stattfindet. (Patentbl. **15**. 323. DRP. 73 602. 13/1. 92.)

Schluß der Redaktion: den 12. Juni 1894.

REGISTER.

XV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

bbes (H.), Jodterephtals. u. Jodosoterephtalsäure 271.
bel (R.), Antiseptische Kraft d. Ichthyols 164.
benius (W.), Formoïne 765.
bney (W.), Belichtung u. chem. Wrkg. 126.
ckermann, Best. d. Weins. 484.
dam (F.), Gemüsekonserven 477.
dam (P.), Natriumborsalicylat 679.
drian (C.), Stoffwechsel d. Hundes 1004.
ganonof, Boracit 851.
hrens (F. B.), Sparteïn 825.
isinmann, Hypothesen d. Erdölbildg. 353. — Erdölbildg. 653.
itken (A. P.), Best. d. Feuchtigkeit u. d. Öles in Leinkuchen 743.
ktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin 488*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin 488*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol 488*. — Darst. direkt. färbender Disazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol 488*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Homologen d. Diamidoazobenzols 488*. — Darst. violetter Säurefarbstoffe d. Triphenylmethanreihe 887*. — Neuere Farbstoffe 938. — Darst. v. Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin 984*.
Albert (C.), Darst. eines isomaltosereichen Malzauszuges 1131*.
Albert (R.), Phenolphtaleïnanilid und Orcinphtaleïnanilid 273. — Siehe: Fischer (O.).
Albertoni (P.), siehe: Quargnali (G.).
Albertoni (P.) u. Novi (J.), Nahrungs- und Stoffwechselbilanz des italienischen Bauers 777.
Albu (A.), Darst. v. Toxinen aus d. Harn 339.
Alessandri (E.), Eine Modifikation d. Permanganatverfahrens bei d. Bestimm. organ. Substanzen im Trinkw. 480.
Alessi (G.), Fäulnisgase 969.
Allain-Le Canu (J.), Einw. v. Brom auf p-Xylol 729.
Allen (A. H.), Obstweinessig 936.
Allhusen (F. E), siehe: Ruhemann (S.).
Allison (T. R.), Extrakt v. Coca 803)*.
Almquist (E.), Biologie d. Typhusbakterie 168.
Altschul (M.) u. Meyer (V.), Chlorierung d. Methylalkohols 14.
Alzugaray (J. B.), Reduktion v. Antimonerzen 616*.
am Ende (Th.), Poleyöl 743.
Amerman (G. L.), siehe: Chittenden (R. H.)
Ammelburg (A.), Loretin 907.
Ampola (G.), Verb. d. Pikrins. mit Anethol 1029.
Amthor (K.), Analysen abnorm zusammengesetzter Weine 124. — Best. d. Rohrzuckers in Bierwürzen 932. — Unters. d. Biertreber 933.
Amthor (K.) u. Zink (J.), Verfälschung v. Himbeersaft 477.
Anderlini, (F.), Laboratoriumsapparate 849. — App. zur Destillation im Vakuum. 850. — Einw. d. Äthylendiamins auf d. Anhydride zweibasischer Säuren 1022. — Einw. v. Äthylendiamin auf Dicarbonss. 1023. — Anhydride d. Kork-, Azelaïn- u. Sebacins. 1144. — Siehe: Nasini (R.).

Andouard (A.), Arachis 82.
André, siehe: Berthelot.
Andreocci (A.), Methylderivv. d. santonigen Säure 50. — Santonin 277. — Konst. d. Dicyanphenylhydrazins 379.
Anschütz (R.), Salicylid u. Salicylidchloroform 343.
Antony (U.) und Sestini (Q.), Quecksilbersulfür 1048.
Apel (M.) u. Tollens (B.), Mehrwertige Alkohole 1018.
Apetz (H.) u. Hell (K.), Einw. d. Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone 898.
Appiani (G.), Neuer Schlämmapp. 602. — Siehe: Menozzi (A.).
Arends (G.), Spiritus u. Spirituspräparate 750.
Arens, Plattenkulturen d. Anaëroben 329.
Argutinsky (P.), Zusammensetzung d. Ochsenfleisches 56.
Armstrong (H. E.), Ursprung d. Farbe 5. — Einw. v. Brom auf Azobenzol 28. — Siehe: Tilden (W. A.)
Armstrong (H. E.) u. Lapworth (A.), Einw. von Säurechloriden auf Nitrate 406.
Arnold (C.), Wollfettkrieg 1091.
Aronson (H.), Diphtherie u. Diphtherie-Antitoxin 1062.
Arrhenius (S.), Proportionalität zw. Gefrierpunktserniedrigung u. osmotischem Druck 711. — Hydrolyse von Salzen 989.
d'Arsonval u. Charrin, Einw. v. Licht u. Kälte auf den Bacillus pyocyaneus 474.
Arthus (M.), Eine Parallele zwischen d. Gerinnung d. Blutes u. d. Labgerinnung d. Milch 592. — Eiweifskörper d. Milch 1161.
Aston (E.) u. Ramsay (W.), Molekularformeln einiger Fll. 452.
Astre (Ch.), Darst. v. blauem Kupferacetat 141.
Aubry, (L.), Zus. des Hopfens u. Verh. d. Hopfens zur Würze 531.
Auriol (H.) s. Monnier (D.).
Auwers (K.), Kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Benzol 370.
Auwers (K.) u. Clos (A.), Carbonss. d. Benzilhydrazone 1082.
Auwers (K.) u. Jacob (A), Stereoisomere Butantetracarbonss. 1077.

Bach (A.), Herstammung d. Wasserstoffsuperoxyds d. atmosphärischen Luft 576.
Bach (O.), Volum u. Gewicht d. Mehle 916.
Backhaus, Forschungen auf d. Gebiete d. Milchviehhaltung 561.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. von Auramin 127*. — Darst. blauer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol 127*. — Darst. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure 128*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 128*. 888.* Überführung von Rhodamin in Farbstoffe 128*. 1133*. — Überführung tetraalkylierter Bernsteinsäurerhodamine in höher alkylierte Farbstoffe 887*. — Darst. benzylierter Ketone aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon 888*. — Darst. einer α_1-Amido-α_4-naphtol-β_4-sulfos. 1132*. — Darst. v. gelben Farbstoffen d. Akridinreihe 1132*. — Darst. v. Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfoss. 1132*. — Überführung v. dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe 1133* — Darst. v. carboxylierten Indigofarbstoffen 1133*.
Bäckström (H.), Künstl. Darst. des Ägyrins 185.
Baeyer (A.), Ortsbest. in d. Terpenreihe 152. 587. 905. — Konst. d. Benzols 496.
Bailey (G. H.), Beständigkeit d. Oxyde 717. 853.
Bailly, Milchfälschung 297.
Baines (F. R. V.), Behandlung v. Eis für Brauzwecke 1040*.
Bakker (G.), Theorie d. Fll. u. Gase 388. — Molekulardruck 753.
Balagny (G.), Direkte Negativ-Reproduktion 446.
Baldi (D.), Physiologische Wrkg. des Hydrazins 85. — Einw. v. Arsenik auf künstl. Diabetes 338.
Baldracco (G.), Einw. v. Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile 148. — Einw. v. salpetriger Säure auf Acetylglutaminsäureester 728.
Bale (F.), Darst. v. Chlor nach d. Ammoniaksodaprozefs 933.
Balland, Temperatur des Brotes 89.
Balland u. Masson, Sterilisation des Brotes 178.
Baly (E. C. C.) u. Chorley (J. C.), Thermometer für höhere Temperaturen 705.
Bamberger (E.), Einw. v. Diazobenzol auf Nitromethan 382. — Benzenylamidoxim 382. — Diazobenzols. 583. — Nitrierung d. Anilins 680. — Diazobenzol aus Nitrylchlorid u. Anilin 734. — Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern 736. — Diazo- u. Isodiazoverbb. 962. — Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazoss. u. Isodiazokörpern 1052. — Bildungsweise d. Nitrosobenzols 1052.
Bamberger (E.) u. Frew (W.), Synthese d. Isocumarins u. einiger Abkömmlinge d. Isochinolins 508.
Bamberger (E.) u. de Gruyter (P.), Formazylmethylketon 145.

Bamberger (E.) u. Hoffmann (F.), Dihydroanthrol und Dihydroanthramin 276.
Bamberger (E.) u. Kuhlemann (F.), Diformazyl 272.
Bamberger (E.) u. Müller (J.), Einw. v. Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubens. u. das Phenylhydrazon des letzteren 381.
Bamberger (E.) u. Witter (H.), Formazylphenylketon 145.
Bandrowski (E.), Oxydation d. p-Phenylendiamins 680.
Bansa (C.), Kaliumdoppelsalze d. Unterphosphors. 816.
Barbier (Th.), Acyclische Isomeren d. Borneols 80. 205. — Siehe: Monnet (P.).
Barbier (Ph.) u. Bouveault (L.), Kondensation d. Isovaleraldehyds m. Aceton 459. — Natürl. ungesättigtes Keton 1080. — Der Aldehyd d. Lemon Gras-Öls. 1156.
Bardy u. Béqard, Best. d. flüchtigen Öle in d. Alkoholen 305.
Barillé, Best. d. Salpeterstickstoffs im W. als Stickstoffdioxyd 1096. — Thermometer 1105.
Barnstein (F.), siehe Kühn (G.).
Barrell (F. R.), Thomas (G. L.) und Young (S.), Trennung v. 3 Fll. durch fraktionierte Destillation 5.
Bartel (A.), siehe: v. Schroeder (J.).
Barth, Untersuchungsmethoden für die Weinanalyse 978. — Aschengehalte d. 1893er Weine 978.
Barthe (L.), Volumetrische Best. d. Bors. 603. — Best. d. Salols u. d. Kresalols 1165.
Baruch (J.), Konst. d. Stearols. 372. — Spaltung d. Behenols. 373.
Bary (P.), Zus. wss. Salzlsgg. nach d. Brechungsexponenten 369.
Bauer (R. W.), Eine aus Äpfelpektin entstehende Zuckerart 270.
Baum (H.), Darst. chlor-, bezw. bromhaltiger i-Dithiosalicylss. 62*.
Baumert (G.) u. Halpern (K.), Nährwert des Samens v. Chenopodium album L. 293. — Russisches Hungerbrot 294. Chenopodin 294.
Bayer (K. J.), Ein neues Element 1143.
Bayrac (P.), Volumetrische Best. des Bleies 108.
Beadle (C.), siehe Cross (C. T.).
Béchamp (A.), Caseïn 326. 633.
Bécheraz (A.), Sekretbildg. in d. schizogenen Gängen 283.
Bechhold, Handlexikon d. Naturwissenschaften u. Medizin [886.]
Beck (P.), siehe: Freund (M.).
Becker, Petroleum 938.
Becker (A.), siehe: Sachsse (R.).
Becker (N. M.), Physiologie u. Pharmakologie d. Bauchspeicheldrüse 336.
Beckmann (E.), Umlagerung v. Oximidoverbb. in Amide 586.
Beckurts (H.), Kakaobohnen 344.
Beeson (J. L.), Zers. v. Diazoverbb. 959.
Béhal (A.) u. Choay (E.), Äthylphenole 625.
Behr (A.), Behandlung v. Malz mit Preßluft 1131*.
Behrend (P.), siehe: Lossen (W.).
Behrend (R.), siehe: Platner (W.).
Behrend (R.) und Schmitz (J.), Oxydation aliphatischer Aldehyde u. Ketone durch Salpeters. 67.
Behrens (J.), Tabakspflanze 429.
Behring, Blutantitoxin 337. — Antitoxischwirkende Desinfektionsmittel 831.
Beijerinck (M. W.), Nachw. v. Protozoen u. Spirillen im Trinkw. 329. — Atmungsfiguren beweglicher Bakterien 473. — Butylalkoholgärung 963.
Belgardt (K.), siehe: v. Norden.
Bell (E. W.), Zus. v. Moor- und Marschböden von Süd-Lincolnshire 97.
Bell (J. C.), Das (englische) Gesetz von 1893 betr. Düngemittel und Futterstoffe und die Ausführungsbest. dazu 835. — Best. d. Feuchtigkeit im Holzschliff 843.
Bemmelen, siehe: Van Bemmelen.
Benedikt (R.), Raffinationsverfahren von Ölen, Fetten etc. 251.
Benedikt (R.) u. Zickes (H.), Bestimm. kleiner Mengen Chlor in Fetten 1096.
de Benneville (J. S.), Analyse v. Kupfer, Messing und Bronze 699.
Bentivoglio (T.), s.: Magnanini (G.).
Béqard, siehe: Bardy.
Berlioz (A.) und Lépinois (E.), Verbb. des Chlors im Harn 912.
Bernheimer (O.), Wertbestimmung der Pottasche 1165.
Bersch (J.), Best. des Wertes v. Kognak mittels der chem. Analyse 700.
Bersch (W.), Mais und Maismehle 435.
Berthelot, Sublimation des roten und gelben Quecksilberjodids 140. — Erhitzung und freiwillige Entzündung des Heues 347. — Bestimmung des Gasaustausches zwischen lebenden Wesen und der sie umgebenden Atmosphäre 431. — Chem. Symbole im Altertum und Mittelalter 545. — Kupfer aus dem alten Ägypten 951. — Langsame Veränder. kupferner Gegenstände 952. — Grenzwerte der Elektrolyse 990. — Das Minimum der zur Elektrolyse nötigen elektromotorischen Kraft 991. — Isomere Propylene und deren Sulfate 1075.
Berthelot und André, Bildung von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch von der Pflanze getrennte Blätter 430. 431. — Organ. Bestandteile des Ackerbodens 433.

Berthelot u. Matignon, Verbrennungswärme der wichtigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe 6. — Nitrometan u. seine Homologen 141.
Bertoni (G.), Darstellung des Salpetersäuremethylesters 628.
Bertram (J.) und Gildemeister (E.), Rosenöl 742.
Bertram (J.) und Walbaum (H.), Isoborneol 384. — Vorkommen v. Campher in ätherischen Ölen 388.
Besana (C.), Grünfärbung lombardischer Käse 647.
Besthorn (E.) und Jäglé (G.), γ-p-Oxyphenylchinolin 960.
Bettink (H. W.), Bestimmung von flüchtigen Stoffen in Seife 400.
Bettink (H. W.) und Sjollema (B.), Hafermalz 444.
Bevan (E. J.), Abnormer Schmelzpunkt 200. — Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett 929. — Siehe: Cross (C. F.).
Beveridge (J.), Strohcellulose 798.
Bial (M.), Beziehungen des diastatischen Fermentes des Blutes und der Lymphe zur Zuckerbildung in der Leber 85. — Siehe: Röhmann (F.).
Bidet (A.), Laboratoriumsapp. 707.
Biesterfeld, Honig-Analyse 118.
Biernacki (E.), Blutbeschaffenheit bei pathologischen Zuständen 781.
Bigelow (W. D.) u. Mac Elroy (K. P.), Bestimmung der Zuckerarten in der kondensierten Milch 806.
Biginelli (P.), Ein Isomeres des Fraxetins 507. — Benzalbiuretamidocrotonsäureäther und Benzalbiuret 823.
Bigot (A.), Unters. über Scharffeuerfarben 310.
Binz (A.), Veränderung des Chloroforms durch Licht 219. — Drehungsvermögen homologer u. isomerer Terpenderivv. 371.
Bird (T.), siehe: Hargreaves (J.).
Bischoff (C. A.), Handbuch der Stereochemie [700].
Bishop (H.A.), Schwefelwasserstoffapp. 705.
Bistrzycki (A.) und Ulffers (F.), Diacetanilid 423.
v. Bittó (B.), siehe: Liebermann (L.).
Bladin (J. A.), Azimidotoluol 28.
Blakeman jr. (W. N.), Verdicken trocknender Öle 8*.
Blancan (C.), Anstrichmasse 1168*.
Bleibtreu (L.), Eiweißkörper im Blutserum von Kranken 218.
Bleicher, Rostbildungen 1122.
Bloch, Trocknung der Stärke 417.
Blomquist (A.), Wiedergewinnung des Wismuts 648.
Blondel (M.), Phosphochromate 456.
Blount (B.), Bestimmung d. fremden Bestandteile im Handelskupfer 928.
Blum (F.), Formol 1066.
Boas (J.), Bedeutung der Milchsäure z Mageninhalt 338.
Bocquillon-Limousin (H.), Formoln des Alcaloides et Glucosides [567].
Bodenstein (M.), Zersetzungen des Jo wasserstoffgases in der Hitze 577.
Bodländer (G.), Zusammensetzung d Melliliths 349.
Böggild (A), Fettgehaltsbestimmung i Zentrifugenmilch 1088.
Boehringer (C. F.) und Söhne, Dars einer resorbierbaren organ. Eisenver bindung 448*. — Darstellungen eine neuen Deriv. des Amidocrotonsäurenil lids 807*.
Böniger (M.), 1,2-Amidonaphtol-4-sulfos. 426.
Boeseken (J.), Ein saures Kupfersa der Chinolinsäure 387.
Böttcher (O.), Nachweis von Verfälschungen des Thomasmehles 1102. — Siehe Kühn (G.).
Böttinger (C.), Nachweis der Glycerinsäure 657. — Darstellung der Glycolsäure 673. — Reinigung des Thorerde 720. — Abkömmlinge des α-Naphtylamins 868. — α-Dinaphtalidocitronensäure 1152. — Dichloressigsäure 1143.
Böttinger (E.), Anflug der Bechstein 530.
Bókai (A.), Pharmakologische Unters mit bitteren Stoffen 1068.
Bokorny (Th.), Selbstreinigung d. Flüsse 476.
Bombelon (E.), Chemie des Neuenahrer Sprudels 566.
Bondzynski (S.), Fettbestand im Käse 1101.
Bondzynski (S.) und Zoja (L.), Fraktionierte Krystallisation des Emetins 637.
Bone (W. A.), Bildung von Indonaphtenderivv. 79. 425.
Bonhoff, Zwei neue im W. gefundene Kommabacillenarten 161.
Bonnet, Neue Darstellung von Manganbister 937.
Bonnison (B. C.), siehe: Cosnett H.
Borchardt (M.) und Finkelstein (H.), Stoffwechsel der Zuckerkranken 215.
Bordoni-Uffreduzzi, Bakterienfärbung des Fleisches 914.
Bornträger (A.), Kontrollierung der Fehling'schen Lsg. 104. — Verhältnis zwischen Glycerin und Alkohol in Naturweinen 310. — Anw. des Weinsteins in die Stellung der Normallaugen 461. — Alkoholbestimmung im Weine 608. — Zuckertitrierungen nach Fehling 1161.
Bornträger (H.), Fette und Öle 67. — Regeneration der Molybdänsäure 411.

:uttan (H.), Chemismus im Herz- und örpermuskel 288.
:zuchowski (W. M.), Beziehungen wischen d. Gehalte d. abschlämmbaren eilchen d. Bodens an Pflanzennährstoffen , dessen Fruchtbarkeit 559.
seley (L. K.), siehe: Richmond (H. D.).
si (A. L.), siehe: Dunstan (W. R.).
uchardat (G.), Ggw. v. Camphen im piköle 327.
achardat (G.) u. Lafont (J.), Synetische Borneole 470.
urgeois (E.) uud Dambmann (J.), ldoxime 149.
urget, Resorption d. Salicyls. durch . Haut 216.
urquelot (E.), Trehalose d. Pilze 998.
uveault (L.), Stereoisomerie in der Campherreihe 629. — Optische Isomerie l. Körper mit geschlossener Kette 631. — Antwort an A. Combes 991. — Siehe: Barbier (Ph.).
uveault (L.) u. Rousset (L.), Darst. r. Valeraldehyd 891.
aconier (C.), Reinigung v. phosphathaltigem kohlensauren Kalk 64*.
raemer (L.), Lokalisierung der aktiven Substanzen bei d. Cucurbitaceen 173.
räutigam und Edelmann, Der chem. Nachw. v. Pferdefleisch 485.
rand (J.), Maltol 863.
randl (J.), W. d. Adelhaidsquelle 1124.
randstätter (F.), Verss. mit Ä. 1145.
raun (F.), Elektrizitätsleitung durch Gase 753.
rauner (B.), Fluoplumbate 1048.
redig (G.), Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit 754. — Affinitätsgrößen d. Basen 756.
redt (J.), Konst. d. Camphers 324.
reed (M. B.), siehe: Keiser (E. H.).
remer (H.), Extraktionsapparate für Fll. 130.
rett (R. D.), siehe: Hill (F. B.).
riand (L.), Nachw. v. Abrastol im Weine 1098.
riant (E.) und Walker (W. H.), Mehlsorten 803*.
ricout (G.), Cerdichromat 408.
rieger (L.) und Cohn (G.), Konzentrierung der gegen Wundstarrkrampf schützenden Substanz aus d. Milch 596.
riem (H.), siehe: Strohmer (F.).
rockhaus, Konversationslexikon [362.] [567].
rooke, Simpson, Spiller u. Green (A. G.), Darst. v. Azofarbstoffen 702*.
rowning (Ph. E.), Einfl. v. freier Salpeters. und v. Königsw. auf d. Fällung v. Barium als Sulfat 106.
rühl (J. W.), Rezipient für fraktionierte Dest. im Vakuum 132. — Konst. des Benzols 1025.
Brugnatelli (L.), Krystallform einiger aromatischer Sulfone d. Butters. 896.
Brunhes (J.) u. Dussy (J.), Zähigkeit d. geschmolzenen Schwefels 1139.
Brunner (H.), Trennung v. Theobromin und Caffeïn 932.
de Bruyn (C. A. L.), Krystallisierte Ammoniakderivate v. Kohlehydraten 73. — Analyse d. Zinnphosphürs durch fl. Brom 896. — Kautschukgegenstände 800. — Darst. d. freien Hydroxylamins 948.
de Bruyn (C. A. L.) u. Franchimont (A. P. N.), Krystallisierte Ammoniakderivate d. Kohlehydrate 374.
de Bruyn (C. A. L.) und Van Lent (F. H.), Kautschukgegenstände 800.
Bryant (A. P.), siehe: Day (W. C.).
v. Bucher (R.), Chitenin 41.
Buchner (E.), cis-Glutakons. 890.
Buchner (E.) u. Dessauer (H.), Citrakonsäureester u. Diazoessigester 894. — Itakonsäureester u. Diazoessigester 894.
Buchner (E.) u. Witter (H.), Einw. v. Diazoessigester auf ungesättigte Säureester 898.
Buecher (A.), Darst. v. Rostschutzanstrichmassen 487*.
Bücking (H.), Sulfoborit 564.
Bünte (C.), Modifikationen der Reichert-Meissl'schen Butterprüfung 527.
Büsgen, Tannin in d. Pflanzen 284.
Büttner (W.), Extraktionsapparat 103.
Buff, siehe: Küchler.
Buisine (A.), Darst. von Schwefel aus Schwefelkiesen 1104*.
Bujwid (O.), Indol als Reagens auf Nitrile 848.
Bunte (H.), Carburationsfrage 610.
Bunzl-Federn (E.), Ein neuer pathogener Mikroorganismus aus dem Sputum eines Pneumoniekranken 280.
Burch (G. J.) und Dodgson (J. W.), Einw. konz. Säuren auf Metalle 1073.
Burri (R.), Bakteriologische Untersuchungsmethoden 165.
Busatti (L.), Neues Beryllvorkommen 351.
Butter (F.), siehe: Fischer (B.).

Cabot (G. L.), Darst. v. Kohlenschwarz aus Naturgas 794.
Cain (J. C.), Einw. v. Chlorwasserstoffs. auf Äthylalkohol 371.
Calderon, Neue Weinfälschung 917.
Caldwell (P.), siehe: Mac-Farlane (W.).
Calvert (S.), siehe: Jackson (C. L.).
Cameron (A.), Best. v. Kiesels. 975.
Campbell (E. D.), Best. von Nickel im Nickelstahl 698.
Campbell (G. F.), siehe: Wells (H. L.).
Cannizzaro (S.), Konst. d. Santonins 636. — Santonin 824.

Cantoni (L.) u. Carcano (L.), Best. d. flüchtigen Fettss. in d. Butter während eines Jahres 978.
Cantzler (A.), Lysol u. Kreolin 222.
Canzoneri (F.), Molekulargewicht des Merkuronitrats 140.
Carrano (L.), siehe: Cantoni (L.). — Siehe: Garelli (F.).
Carnell (W. C.), siehe: Hooker (S. C.).
Carnot (A.), Zus. d. Wawellits und des Türkises 1122.
Caro (A. F.), Eichelkaffee 298.
Caro (N.), Darst. v. Chlor u. Salzs. [863].
Caro (O.), Milzbrandbacillus 164.
Carpené (A.), Angebliche Anwesenheit v. Weins. in d. Weinen 750.
Carpentieri (F.), siehe: Sostegni (L.).
Carr (F. H.), siehe: Dunstan (W. R.).
Carrara (G.), Elektrolytische Dissociation 2. — Einfl. d. Halogene auf den optischen Wert der doppelten Kohlenstoffverb. 372. — Polymere Thiophosgen 372. — Isomere Thetine 378. — Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthyljodid u. Äthylsulfid 459. — Geschwindigkeit der Bildung v. Triäthylsulfinjodid 763. — Siehe: Nasini (R.).
Carrara (G.) u. Zoppellari (I.), Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen 992.
Cassella (L.) & Co., Erzeugung v. braunen Farbstoffen auf d. Faser 64*. — Darst. echter brauner Wollfarbstoffe aus gemischten Disazofarbstoffen 192*. — Darstellung v. Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure 192*. — Darst. einer $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure 192*. — Darst. v. $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfos. 192*. — Darst. schwarz färbender Azofarbstoffe 192*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen 253*. — Darst. einer $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfos. 888*. — Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfos. 888*. — Darstellung v. $\alpha_1\alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 888*. — Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin 1132*. — Darst. v. α Nitro α-naphtylamin-β-sulfoss. 1133*. — Darst. von $\alpha_1\alpha_4$ Amidonaphtol-α_3-sulfos. 1133*. — Darst. v. blauen Farbstoffen d. Sulfoss. d. sekundären Diamidoditolyloxyphenylcarbinole 1134*.
Castellaneta (E.), p-Amidophenol 26.
Castner (H. Y.), Elektrische Zers. von Alkalisalzen 190*.
Catlin (Ch. A.), Apparat zur volumetrischen Best. von Kohlendioxyd u. anderen Gasen 302.
Cavalli (A.), Nachw. einiger Pflanzenfarbstoffe im Wein 232. — Fälschung d. Butter 298.
Cavallo (W.), siehe: Hummel (J. J.).
Cavazzani (E.), Diastatische Wirkung d. Bkterien 163. — Glykogene Funktion d. Leber 779. — Diastatische Wirkung d. Blutplasmas 825.
Cazeneuve (P.), Homologe d. Gallanilids 28. — Gallanilid 78. — Wismutgallanilid 78. — Gallanol 222. — Oxindophenolfarbstoffe v. Gallanilid u. Gallo-p-toluid 534. — Mikrobentötende Kraft d. Gallanilids oder Gallanols 689. — Dibromgallanilid 735. — Anwesenheit nitroser Dämpfe im Brikettrauch 1008. — Blaue Lacke d. Dibromgallanilids 1152.
Centanni (E.), Fiebergift d. Bakterien 597.
Chabrié (C.), Veränderungen der Grundsubstanz des Knorpels während d. Ossifikation 1160.
de Chalmot (G.), Werden Pentosen durch d. Assimilationsprozefs gebildet? 282. — Pentosane in Pflanzen 863. — Pentosane im Boden 864.
Chapman (L.), Gewinnung v. Sauerstoff u. Stickstoff aus atmosphärischer Luft 63*.
Charpy (G.), Veränderung d. Eisens durch eine dauernde Deformation in d. Kälte 139. — Allotropische Umwandlung des Eisens in der Wärme 670.
Charrin (A.), Natur d. Bakterien-Stoffwechselprodd. 889.
Charrin, siehe: d'Arsonval.
Chassevant (A.) u. Richet (Ch.), Einfl. von Mineralgiften auf d. Milchsäuregärung 169.
Chatin (A.) u. Müntz (A.), Die Ursachen d. Grünwerdens d. Austern 334. 432.
Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Trikresol 221. — Darst. v. Piperazin 448*. 807*. 1071*. — Formalin 1066.
Chemische Fabrik Bettenhausen-Marquart & Schulz, Darst. v. Äthoxyamidoacetylcymidin u. dessen Salzen 63*. — Darst. von Bors. u. Borax 64*. 486*. — Darst. alkylierter o-Nitraniline 487*. — Darst. d. Alkalisalze d. Ortbobleis., bezw. d. Metableis. 848*.
Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft, Darst. von sulfos. Alkalisalzen 448*.
Chiappe (P.), Darst. v. Dermatol 522. — Darst. des eisenhaltigen Leberthrans 649.
Chiaromonte (T.), siehe: Fonseca (A.).
Chittenden (R. H.) u. Amerman (G. L.), Künstl. u. natürl. Verdauung 59.
Choay (E.), siehe: Béhal (A.).
Chorley (J. C.), siehe: Baly (E. C. C.).
de Christmas (J.), Antiseptischer Wert des Ozons 520.
Ciamician (G.), Einfl. der chem. Konst. org. Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Legg. zu bilden 453.

Ciamician (G.) und Silber (P.), Alkaloide der Granatwurzelrinde 41. — Hydrocoton 41. — Konst. d. Cotoïns 550. — Ein neuer Bestandteil d. wahren Cotorinde 868.
Claisen (L.), Siedekölbchen für fraktionierte Dest. 131. — Oxymethylenderivv. d. Acetessigäthers und des Malonsäureäthers 142. — Isomerien bei d. 1,3-Triketonen 420. — Pyrazolreihe 861.
Claisen (L.) u. Roosen (P.), Sulfophenyl- und Oxyphenylpyrazole 954. — Einw. des Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton und auf Acetonoxals. 957.
Clarke (F. W.), Atomgewichtsbest. 809. 1110.
Classen (A.), Trennung d. Kupfers vom Wismut 109. — Quantitative Analyse durch Elektrolyse 436.
Claus (A.), Konst. d. Benzols 202. — m-Jod o-oxychinolin-ana-sulfosäure 385. — Darst. d. m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfos. 808*. — Darst. v. m-Chlor- u. m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfos. 808*. — Alkylatderivate d. Isochinolins 1153.
Claus (A.) und Schedler (A.), p-Chlorchinolin 1034.
Claus (K. F.), Darst. von Sulfaten, Aluminaten und Carbonaten d. Kaliums u. Natriums 848*.
Claus (K. F.) u. Elsner (J. A.), Darst. v. Sauerstoff 63*.
Clement (A. A.), siehe: Noyes (A. A.).
Clos (A.), siehe: Auwers (K.).
v. Cochenhausen (E.), Wertbest. des Wollfettes 1015.
Coehn (A.), Technische Elektrolyse 879.
Cohn (G.), siehe: Brieger (L.).
Collie (J. N.), Darst. von Kohlenstofftetrabromid 579.
Collie (J. N.) und Le Sueur (H. R.), Salze der Dehydracets. 549.
Collier (P.), Milch verschiedener Kuhrassen 102.
Colson (A.) und Darzens (G.), Thermische Konstanten einiger mehratomiger Basen 462.
Combes (A.), Stereochemie. — Siehe: Friedel (C.).
Conrady (A.), Galbanumharz 1059.
Cooper (C. F.), siehe: Hermite (E.).
Cooper (W. J.), siehe: Wanklyn (J. A.).
Corin (G.), Ursache des Flüssigbleibens des Blutes bei der Erstickung u. anderen Todesursachen 510.
Cornelison (R. W.), siehe: Hill (H. B.).
Cosnett (H.), Bonnison (B. C.), Hayes (S.) und Smallwood (P.), Gewinnung von Chlor aus den Abwässern d. Sodafabrikation 615*.
Cousin (H.), Einw. der Halogene auf Homobrenzcatechin 956.
Cox (G. S.), Obstweinessig 936.
Cramer (E.), Nitrocellulosehaltiges Filtrierpapier 1131.
Crispo, Best. der Nitrate und Nitrite in Wässern 656.
Crobaugh (F. L.), Verss. zur Best. des Graphits im Gußeisen 697.
Crochetelle (J.), siehe: Dumont (J.).
Crosa (F.), siehe: Paternò (E.).
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Beadle (C.), Chemie der Pflanzenfasern, Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen 23. — Viscoid 365*. — Natürliche Oxycellulosen 1080.
Crossley (A. W.), siehe: Fischer (E.).
Crossley (A. W.) u. Perkin jun. (W. H.), Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Camphers. 1082.
Cruickshank (A.), siehe: Mac Ivor (R. W. E.).
Cuboni (G.) und Pizzigoni (A.), Fermente des Weines 246.
Cuneo (G.), siehe: Pellizzari (G.).
Cunze (D.), Zuckerindustrie 124. — Melasseentzuckerung mittels Strontian 531.
Curatolo (A.) und Persio (G.), Kresolcumarine 738.
Curtius (Th.), Umlagerung von Säureaziden, $R.CON_3$, in Derivv. alkylierter Amine 866. — Siehe Jay (R.).
Curtius (Th.) u. Försterling (H. A.), Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline 891.
Curtius (Th.) und Heidenreich (K.), Hydrazide der Kohlens. und der geschwefelten Kohlenss. 422. — Hydrazi- und Azocarbonester 864.
Cutolo (A.), Guajakolglykols. 732.

Dafert (F. W.), Nährstoffbedarf des Kaffeebaums 776.
Dagger (J. H. J.), Aluminiumlegierungen 609.
Dagnini (G.), Unters. der Galle auf Chlor 175.
Dahl & Co., Darst. der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-α_2-sulfos. 254*. — Darst. wasserlöslicher Induline 942*.
Dambmann (J.), siehe: Bourgeois (E.).
D'Andria (M. N.), Fabrikation v. Eisenoxydfarben 1040*.
Dankelmann (A.), Polysulfin 789.
Darier (G.), Chrysin 428. — Dinitrochrysin 1001.
Darmstädter, siehe: Jaffé (B.).
Darzens (G.), siehe: Colson (A.).
Dastre (A.), Verdauung ohne Verdauungsfermente 1112.
Davids, Wasserdestillier- und Sterilisierapparat 912.
Davidson (W. B.), siehe: Japp (F. R.).

Day (W. C.) und Bryant (A. P.), Phosphorsäurebest. 927.
Deeley (R. M.), Oxyde der Elemente u. das periodische System 266.
Dehérain (P. P.), Zus. der Drainagewässer im Winter 346.
Delaite (J.), Fälschungen in Belgien 479. 647.
Delbrück (M.), Eiweifsbest. für Würze und Bier 846.
Delebeque (A.), Wässer der Dranse u. der Rhone 653. — Zus. von Seewässern 1124.
Deltour (E.), Raffinose 321.
Demjauow (N.), Einw. der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin u. Trimethylendiamin 624. — Einw. der salpetrigen Säure auf Trimethylendiamin 624.
Demond (D.), siehe: Hofmann (O.).
Demoussy, Nitrate in lebenden Pflanzen 429.
Denaeyer (A.), Pepton 929. 979.
Denigès (G.), Mikrochem. Reaktion auf Jod 104. — Mafsanalytische Best. des Silbers 354. — Best. der Blaus. u. der Kirschlorbeerw. 355. — Best. d. Harns. im Harn 747.
Dennis (L. M.) und Kortright (F. L.), Trennung des Thoriums von den seltenen Erden d. Cer- u. Yttriumgruppe 720.
Dennstedt (M.), Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen 848*.
Dennstedt (M.) und Voigtländer (F.), Überführung des Pyrrols in Indol 675.
De-Sanctis (G.), Gebundene Fettss. im Lanolin 374. 1160.
Desesquelle (E.), Quecksilberphenolate 833.
Desgrez (A.), Hydratation des Acetylens 671. 1075.
Desormeaux, siehe: Fontenilles (E.).
Dessauer (H.), siehe: Buchner (E.).
Deter (Ch. J.), Repetitorium der Differential- u. Integralberechnung [568].
Dewar, Flüssige atmosphärische Luft 573.
Diamand (B.), Erklärung der Molekularstruktur des Benzols 495.
Dieckmann (W.), Ringbildung aus Kohlenstoffketten 414. — Analogon d. Ketipinsäureesters 995.
Diefenbach (R.), o-Anisidin 900.
Ditte (A.) und Metzner (R.), Einw. von Metallen auf die sauren Lsgg. ihrer Chloride 133.
Divers (E.), Fabrikation von Kalomel in Japan 722.
Divers (E.) u. Haga (T.), Oximidosulfonate u. Sulfazotate 1029.
Dobbie (J. J.) u. Lauder (A.), Corydalin 887.
Dodgson (J. W.), siehe: Burch (G. J.).
Döbner (O.), Das flüchtige Öl d. Vogelbeeren 557. — Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninss. 589.
Donath (E.), Rudolfsquelle v. Zlatten 189. — Rk. einiger Zuckerarten gg. Boraxlsg. 231. — Gewinnung d. Benzols bei der Verkokung d. Steinkohlen 310. — Prüfung d. Campecheholzextraktes 657. — Zuckerformen 1128.
Donath (E.) und Strasser (R.), Stearinpech 250. — Best. d. Indigotins im Indigo 400. 605.
Donnini (P.), Kolloidales Zinksulfid 1048.
Doolittle (O. S.) und Eavenson (A.), Phosphorbest. im Stahl 1012.
Dorp, siehe van Dorp.
Dorrer (A.), siehe: Seubert (K.).
Dott (D. B.), Prüfung von Eukalyptusöl 304. — Chloroformprüfung 525. — Einw. v. Papain u. Pepsin 831.
Dougal (M. D.), Der Unterr. in d. anorgan. Chemie 5.
Dräer (A.), Sozojodolpräparate und Tribromphenolwismut den Cholerabacillen gegenüber 164.
Dreaper (W. P.), Best. v. Alizarin 355. — Theorie des Färbens 789.
Dreser (H.), Additionsprod. von Pyridin mit Monochloraceton 1152.
Dubke (H.), Einw. von Benzaldehyd auf s-Trimethylpyridin 427.
Dubois, siehe: Müller.
Dubourg (E.), siehe: Gayon (U.).
Dubs, Einfl. d. Chloroforms auf d. künstl. Pepsinverdauung 177.
Duclaux (E.), Beziehung zwischen dem Gärungsprozefs u. d. Selbstverbrennungsprozefs im Sonnenlicht 169. — Selbstreinigung der Flüsse 788. 1007.
Duden (P.), Dinitromethan 268.
Dudley (C. B.) u. Pease (F. N.), Best. v. Phosphor im Stahl 105. — Best. v. Kohlenstoff in Eisen und Stahl 106. — Normalmethoden für die Analyse v. Eisen u. Stahl 108. — Nachw. v. Phosphor im Stahl 1011. — Best. von Phosphor im Stahl 1012.
Dühring (U.), Prioritätsreklamation 1043.
Düll (G.), Die wasserlösl. Kohlehydrate d. Malzes 788. — Siehe: Lintner (C. J.).
Dürre, Pyritic Smelting-Prozefs 244.
Duisberg (C.) u. Heermann (P.), Naphtolätherderivv. 1054.
Dumont (J.) u. Crochetelle (J.), Nitrifikation d. Wiesenbodens 97. — Einfl. d. Kalisalze auf d. Nitrifikation 837.
Duncan (W.), Die in Liquor Strychnini hydrochloratis sich absetzenden Krystalle 835.
Dunstan (W. R.), Akonitin 775.
Dunstan (W. R.) u. Bossi (A. L.), Form aldoxim 1021.
Dunstan (W. R.) u. Carr (F. H.), Akonitalkaloide 555. 556.

Dunstan (W. R.) und Dymond (T. S.), Isomerie d. Aldoxime 763.
Dunstan (W. R.) u. Harrison (E. F.), Akonitalkaloide 470. 775.
Dunstan (W. R.) u. Jowett (H. A. D.), Einw. von J u. CH_2J auf Akonitin 1154.
Dunstan (W. R.) u. Luxmoore (C. M.), α-Benzaldoxim 388.
Dupee (L. C.), siehe: Wells (H. L.).
Dupré (A.), Explosion durch Natriumsuperoxyd 940.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan u. d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Benzidin 254*. — Darst. von Basen durch Kondensation v. Tolidin, bezw. Dianisidin u. Anilin mit Formaldehyd 703*. — Darst. v. substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin u. Dianisidin 942*. — Darst. v. Thiodioxydiphenylmethansulfoss. 1134*.
Durham (F. W.), Extraktion v. Gold 190*.
Dussy (J.), siehe: Brunhes (J.).
Dyer (B.), Best. d. nötigen Mineraldünger 836.
Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).

Eakins (L. G.), Meteorit von Hamblen County 190.
Easterfield (T. H.) und Sell (W. J.), Citrazins. 201. 462.
Eavenson (A.), siehe: Doolittle (O. S.).
Ebeling (M.), Tabelle der chemischen Elemente [361].
Eberhard (O.), siehe: Töhl (A.).
Ebstein (W.), Eiweifsreiches Brot 89.
Ebstein (W.) u. Schulze (C.), Einw. d. Kohlens. auf die diastatischen Fermente d. Tierkörpers 177.
Eckenberg u. Monten, Trennung der im Wollfett enthaltenen Fette von verschiedenem Schmelzpunkt 940.
Eckenroth (H.), Derivv. d. Salacetols 1067.
Eckstein (F.), Imprägnieren v. Geweben 703*.
Edel (M.), Bakteriengehalt d. Badewassers 162.
Edelmann, siehe: Bräutigam.
Eder (J. M.), Kallitypie 535.
Edson (C.), Glykozon 520.
Effront (J.), Chem. Bedingungen d. Hefewrkg. 160. — Gärung d. Melassen 786.
Egeling (C. G.), Einw. v. W. auf Metalle 1141.
Egger (F.), Veränderungen d. Blutes im Hochgebirge 335.
Eichholz (A.), Urobilin 1160.
Eiger (J.), Gehalt an Ätherschwefelss. im Harn 873.
Eijkman (J. F.), Refraktometrische Untersuchungen 402.
Eiloart (A.), Hängende Bürette, Heber 986.
Eiloart (A. B. S.), Solide Formeln [886].
Einhorn (A.) u. Willstätter (R.), Hexahydrosalicyls. 144. — Berichtigung 488*.
Eitner (P.), Einw. v. Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile 148.
Eitner (P.) u. Wetz (H.), Stickstoffhaltige Derivv. d. höheren Fettss. 142.
Elbel (K. B.), siehe: Read.
Elion (H.), Teilweise Zers. d. Bieres, der Bierwürze etc. durch Kochen 445.
Elmore (W.), siehe: Smith (W.).
Elsner (J. A.), siehe: Claus (K. F.).
Emmens (S. H.), Neue Nickelmineralien 186. — Der „Eiserne Hut" 186.
Emmerich (R.), Fortschritte auf d. Gebiete d. bakteriologischen Wasserunters. 279. 870. 964.
Emmerling (A.), Best. v. Sand in Futtermitteln, Mehlen u. dgl. 486.
Engler (C.), Künstl. Darst. v. Petroleum 127.
Epprecht (G.), Chlorierte und bromierte Acetessigester 490.
Epstein (J.), Überblick über die Elektrotechnik [566].
Erdmann (E.) u. (H.), Darst. v. substantiven Trisazofarbstoffen aus m-Phenylendiamin-p-sulfos. 254*.
Erdmann (H.), Salze d. Rubidiums 668.
Erp, siehe: van Erp.
Errera (G.), Campholalkohol 153. — Camphelamin u. Camphelalkohol 153.
Errera (G.) und Gasparini (G.), Kondensation d. Phtalids mit Phenol 732.
Eschert (P.) u. Freund (M.), Derivv. d. 1-Amino-2,2-dimethylbutans 25.
Eschweiler (W.), Acetonitrile 763.
v. Esmarch (E.), Sonnendesinfektion 826.
Etaix (L.), Ein neuer Extraktionsapp. 851.
Evans (P. N.), Kondensationsprodukte d. β-Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff 72.
Evers (F.), Verbb. von Zuckerarten mit Eisen 649.
Ewald (C. A.) u. Jacobsohn (J.), Ptomaïnartige Körper im Harn 339.
Eyk, siehe: van Eyk.

Fabinyi (R), Eigentümliche Isomerieerscheinungen 314.
Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darstellung von künstlichem Moschus 806*.
Fahrion (W.), Oxydation der fetten Öle 199.
Fajans (A.), Sogenannter türkischer Honig 214.
Falk (F.), Postmortale Blutveränderungen 592.
Falke (H.), Färben von Papier in der Masse 612.

Fanta (F.), Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung 1103*.
Farbaky (J.), Schwefelkohlenstoff 1126.
Farrington (E. H.), Einfluſs einer Zugabe von Kraftfutter auf die Beschaffenheit der Milch 102.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. von wasserlöslichen Nitro-oxyanthrachinonfarbstoffen 254*. — Darst. d. α_1-Naphtylamin- nnd α_1-Naphtol-$\alpha_3\alpha_4$-Disulfos. und d. entsprechenden Perisultonsulfos. 255*. — Darst. einer Monosulfos, d. $\alpha_1\beta_1$-Naphtohydrochinons 255*. Erzeugung v. Poly-Azofarbstoffen auf d. Faser 255*. — Darst. von Tolylnaphtylaminsulfoss. 255*. — Darst. von Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfoss. 255*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen 255*. — — Darst. von β-Naphtohydrochinonthiosulfos. 256*. — Darst. von Naphtazarin 256*. — Darst, beizenfärbender Nitrosoresorcinazofarbstoffe 256*. — Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfos. 751*. — Darst. von reinem p-Xylidin 751*. — Darst. nitrierter Basen aus Benzylidenverbb. primärer aromatischer Monamine 752*. — Darst. von amidierten Alizarinfarbstoffen durch Einw. von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivv. 752*. — Darst. von $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiaminmonosulfos. 752*. — Darst. von Jodkresolen 806*. — Darst. gemischter Schwefelsäureester 806*. — Neuere Farbstoffe 938. — Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamidbasen 942*. — Darst. von $\alpha_1\beta_2$-Naphtylaminsulfos. 943*. — Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen 943*. — Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser 943*. — Darst. v. Homologen des Pyrazins 1071*. — Darst. von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und α_1-Naphtol-β_2-sulfos. 1134*. — Darst. roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe sus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfos. S, bezw. -disulfos. S 1134*. — Darst. von Alkylsubstitutionsprodd. der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. 1134*. — Darst. von Farbstoffen der Alizarincyaninreihe 1135*. — Darst. von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen 1135*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. der Jodosobenzoës. 61*. — Darst. von Amidoantipyrin u. Acetamidoantipyrin 63*. — Färben v. Wolle mit Sulfoss. v. Alizarinfarbstoffen 127*. — Darst. von violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus p-Phenylendiamin 256*. — Darst. von gelben bis rotbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachryson 311*. — Darst. von braunen Säurefarbstoffen und Anthrachrysondisulfos. 311*. — Darst. von Diazobenzols. 311*. — Darst. des p-Diamidophenylbenzimidazols 312*. — Darst. von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus p-Diamidophenylbenzimidazol 312*. — Darst. blauer Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 364*. — Darst. v. Parafuchsin und dessen Homologen 364*. 704. — Darst von Wolle schwarz und rotbraun färbenden Farbstoffen 364*. — Darst. d. α_1-Naphtol-β_2-α_4-Disulfos. 364*. — Darst. der α-Naphtoltrisulfos. 365*. — — Darst. von Dinitroanthrachryson 704*. — Darst. von gelben Oxyketonfarbstoffen aus Protokatechus. u. Phenolen 704*. — Darst. von Kondensationsprodd. von Formaldehyd u. Nitrophenolen u. Nitrophenoläthern 751*. — Darst. von Antipyrin 847*. — Darst. v. Beizenfarbstoffen durch Reduktion der Tetranitroanthrachrysons 943. — Darst. von $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin 943*. — Darst. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfos. 944*. — Darst. von Jodderivv. des Succinimids 1069*. — Darst. von p-Äthoxyphenylsuccinimid und von p-Methoxyphenylsuccinimid 1070*. — Darst. ovn Aminbasen der Fettreihe 1071*. — Darst. von caffeïnsulfosauren Salzen 1072*. — Darst. v. Säurefarbstoffen d. Malachitgrünreihe 1135*. — Darst. des Farbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-Disulforsäure 1135*. — Darst. v. Tetranitroanthrachryson 1136*. — Darst. von Farbstoffen durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfos. 1136*. — Darst. von Nitrooxyanthrachinon 1136*. — Darst. von Nitrodioxydiphenylmethan 1136*. — Darst. grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe 1136*.
Fasbender (R.), Doppelchloride d. Alkalimetalle mit Gold 409.
Fayollat (J.), Alkalische Methyl- u. Äthyltartrate 3. — Siehe: Trillat (A.).
Federici (E.), Best. des Eisens in verschiedenen Salzen 1066.
v. Feilitzen (C.), Kulturverss. d. schwed. Moorkulturvereins im Jahre 1892. 837.
Fein (E.), siehe: Haeussermann (C.).
Feist (F.), Reduktionsverss. mit Benzildioxim 468.
Feldt (W.), Verbb. d. Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen 578.
Ferguson (W. C.), Eine Waschflasche mit komprimierter Luft 849. — Destillation im Dampfstrome 849. — Basisches Thonerdesulfat 883.
Fermi (C.) und Pernossi (L.), Enzyme 965. — Tetanusgift 969.
Ferraro (C.), siehe: Spica (M.).
Ferrati (E.), Gewichtsverlust d. Fleisches beim Erwärmen 477.

Ferratini (A.), Jodmethylat d. Methyltetrahydroisochinolins 156. — Dihydrochinoline 1035.
Fileti (A.), Oxybehens. 14. — Oxybrassidins. 728.
Fileti (M.) und Ponzio (G.), Oxydation u. Konst. d. Erukas. 14.
Filsinger (F.), Stärkebestimmung in der Preßhefe 1166.
Finkelstein (H.), s.: Borchardt (M.).
Finkenbeiner (H.), Optisch-aktives Zimmtsäuredichlorid 904. — Siehe: Stavenhagen (A.).
Finochiaro (F.), siehe: Peratoner (A.).
Fiocca (R.), Sporenfärbung 104.
Fischer (B.) und Grützner (B.), Wismutsalze 342.
Fischer (B.), Sartori (A.), Runschke (G.), Butter (F.) und Scholtz (M.), Fälschungen in Deutschland 296. 478. 647.
Fischer (Ch. S.), Bestimmung des Glykokolls 1013.
Fischer (E), Alkylderivv. des Benzoins 35. — Glucoside der Alkohole 73. — Amidoacetaldehyd 412. — Verbb. der Zuckerarten mit den Merkaptanen 729.
Fischer (E.) und Crossley (A. W.), Oxydation der Zuckers. u. Schleimsäure 549.
Fischer (E.) und Hunsalz (P.), Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal). 413.
Fischer (E.) und Morrell (R. S.), Konfiguration der Rhamnose und Galaktose 548.
Fischer (E.) und Müller (F.), Einw. v. Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin 423.
Fischer (E.) u. Tiemann (F.), Glucosamin 377.
Fischer (F.), Brennstoffunters. 249. — Kohlenunterss. 485.
Fischer (O.) und Albert (R.), p-Amidotriphenylmethan 270.
Fischer (O.) und Schütte (H.), Synthesen d. Akridinreihe und 2,7-Phenylamidonaphtol 276.
Fischer (O.) und Trost (J.), Oxydation von Aminbasen mit Natriumsuperoxyd 272.
Fletcher (L.), Meteorit v. Makariwa 654.
Fleurent (E.), Unterss. über die Konst. d. Albuminoidsubstanzen des Pflanzenorganismus 158.
Fock (A.), Löslichkeit von Mischkrystallen 369.
Förster (F.), Chem. Verh. des Glases 243.
Försterling (H. A.), s.: Curtius (Th.).
Fokyn (S.), Oxydation d. Diallyloxals. mit Kaliumpermanganat 65.
Fonseca (A.), Zus. apulischer Weine 609.
Fonseca (A.) und Chiaromonte (T.), Zusatz von Säuren zum Most u. Weine 246.
Fontenilles (E.) und Desormeaux, Reinigung d. Entfärbung v. tanninhaltigen Fll. 805*.
Forbes (R. H.), App. zur Bestimmung von Kohlensäure 927.
de Forcrand, Thermischer Wert des Orcins 500. — Äthylnatriumacetessigäther 1020.
Forster (M. O.), siehe: Tilden (W. A.).
Forte (O.), Best. von Kalk und Magnesia 1097.
Fortner (P.) und Skraup (Z. H.), Propionylierte Schleimsäureester 1079.
Fournier (H.), Äthylallylcarbinol 580. — Sekundäre Allylalkohole 995.
Fränkel (C.) u. Klipstein (E.), Cholera- und Typhusbakterien im Torfmull 171.
Fränkel (S.), Darst. und Bestimmung des Glykogens mittels Trichloressigs. 55.
Francesconi (L), Santons. und ihre Derivv. 157.
Franchimont (A. P. N.), Die zwei Pentacetate der Glykose 375. — Siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Franchimont (A. P. N.) und Van Erp (H.), Dinitroalkylss. 547.
François, Quecksilberjodür 410.
Frank (A.), Gold- u. Silbergewinnung 786.
Frank (B.), Assimilation des freien Stickstoffs durch die Pflanzen 172.
Frank (L.), siehe: Rossel (A.).
Frank (O.), Oxydative Spaltung d. Fettss. 1143.
Frankfurt (S.), Zus. d. Samen und d. etiolierten Keimpflanzen von Cannabis sativa und Helianthus annuus 281. — Siehe: Schulze (E.).
Frankland (P.), Das Polariskop in Beziehung zur chem. Konst. 404. — Bakteriologie 825.
Frankland (P.) und Mac Gregor (J.), Normalbutyl-, Heptyl- und Oktyläther d. aktiven Glycerins. 66. 412. — Äther der Diacetylglycerins. 66. 412.
Franz (R.), Umwandlung der Citrakons. in Mesakons. 1078.
Franzeschi (G.), Maßanalytische Best. d. Goldes 657.
Fream (W.), siehe: Strawson (G. F.).
Frederikse (J. J.), Fibrin u. Fibrinogen 1001.
Freer (P. C.), Einw. von Natrium auf Aceton 69. 201.
Fremlin, Bacterium coli commune 162.
Frentzel (J.), Glykogenbildung im Tierkörper 1005.
Fresenius (W.), siehe: Medicus (L.).
Freund (E.) und Töpfer (G.), Best. d. Alkalinität und Acidität d. Harns 695.
Freund (M.), Darst. v. Estern des Narceïns 448*. — Siehe: Eschert (P.).
Freund (M.) u. Beck (P.), Akonitin 555. 775.

Freund (M.) und Horst (F.), Norhemipinsäure 582.
Freund (M.) und König (E.), Einw. von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydracins 147. — β-Phenylpropylamin 148.
Freund (M.) u. Lutze (F.), Hydrastin 40.
Freund (M.) und Rosenstein (W.), Cinchonin 41.
Freund (M.) u. Wischewiansky (S.), Einw. v. Thionyl-, Phtalyl- u. Succinylchlorid auf Derivv. d. Phenylhydrazins 27. — Derivv. d. Triazols 147.
Freundler (P.), Tetrasubstituierte Weinsäureäther 890. — Weinsäureäther 996.
Frew (W.), siehe: Bamberger (E.).
Freyss (G.), Krystallisiertes Guajakol 1060.
Fricke (E.), Haselhoff (E.) u. König (J.), Veränderungen und Wirkungen d. Rieselw. 94.
Friedel (C.), Sulfophosphüre 579.
Friedel (C.) und Combes (A.), Synthese d. Basen d. Pyrazolgruppe 586.
Friedheim (C.), Komplexe Säuren 457. 723. 724.
Friedländer (P.) und Lucht (Ph.), Festigkeitsverhältnisse einiger Sulfonaphtalinderivv. 324.
Friedländer (P.) und Reinhardt (O.), Naphtochinonchlorimide 508.
Friedländer (P.) und v. Zakrzewski (S.), 2,3-Naphtylendiamin 906.
Friedländer (P.) u. Zeitlin (M.), Zers. einiger substituierter Diazobenzolimide 467.
Friedländer (R.), Anw. neuerer Arzneimittel 216. 514.
Fritsch (P.), Darst. v. Isochinolinderivv. 1071*.
Frobenius (L.), s.: v. Pechmann (H.).
Fromm (P.), Darst. von Bromoform 671.
Fromm (O.), siehe: Mylius (F.).
Funcke (F.), siehe: Hinsberg (O.).
Funk (R.), Synthese d. β-Pipecolins 38.
v. Funke (W.), Verfütterung roher Kartoffeln 102.

Gabriel (S.), Lupinenkorn 101. — Fluorgehalt d. Zähne 432.
Gabriel (S.) und Posner (Th.), o-Cyanbenzylcyanid 902. — Fette Amidoketone 997. — Reduktion des Isonitrosoessigesters 1081.
Gaertner (P.), Ein neuer gasbildender Bacillus 329.
Gardner (J. A.), siehe: Marsh (J. E.).
Garelli (F.), Das kryoskopische Verh. v. Substanzen v. ähnlicher Konst. wie das Lösungsmittel 3.
Garelli (F.) und Carcano (L.), Anw. d. kryoskopischen Methode auf d. Analyse d. Butter 234.
Garnier (J.), Anw. d. elektrischen Stromes zur Beobachtung des Ganges gewisser chem. Rkk. 809.
Garola (C. V.), Der als Futter verwendete Ölkuchen 301.
Garschinski (W.), Können Cholerabakterien überwintern? 475.
Gasparini (G.), siehe: Errera (G.).
Gattermann (L.) und Koppert (K.), Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 147.
Gattermann (L.) u. Lockhart (A. E.), Thionaphten 155.
Gautier (A.), Neue Mineralphosphate 186.
Gayon (U.) und Dubourg (E.), Mannithaltige Weine 787.
Gebek (L.), Fettextraktionen 442. — Löslichkeit d. Phosphors. in den Knochenmehlen 926. — Kokosnufskuchen und Kokosnufsmehl 1116.
Geerligs (H. C. P.), Soll man glucosehaltige Säfte mit neutralem oder mit basischem Bleiacetat klären? 1166. — Siehe: Went (F. A. F. C.).
Geigy (J. R.) & Co., Darst. v. p-Amidophenolsulfoss. aus p-Nitrosophenol 366*. — Darst. einer Trisulfos. d. Triphenylpararosanilins 944*. — Darst. eines blauen wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffes 983*.
Geisenheimer (G.), Anw. des Natriumsilikats 456.
Geissler (E.), Prüfung d. Natriumphosphoricum auf kohlensaures Natron 226. — Direktes Titrieren d. Phosphors. 746.
Geissler (Th. K.), Teerpräparate als Desinfektionsmittel 223.
Gennari (G.), Brechungsvermögen des Furanalkohols, d. Brenzschleims. u. ihrer Ä. 764.
Gentil (L.), Apophyllit 564. — Mikrostruktur d. Meliliths 1123.
Gentzen (H.), Darst. eines hellen Dachpappenanstriches 365*.
George (A. F. S.), Darst. v. künstlichem Kautschuk 804*.
Gérard (E.), Leberfett einer zehnfüfsigen Crustacee 82.
Gerber, Acid Butyrometrie 973.
Gerdes (B.), siehe: Kühn (G.).
Gerhard (A.), siehe: Kühn (G.).
Gernhardt (V.), Verhütung d. Siedeverzuges 945.
Gerstendörfer (J.), Erzgänge von Mies 348.
Gerver (F.), siehe: Kühn (G.).
Gesellschaft für chemische Industrie, Darst. von beizenfärbenden Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfos. 366*. — Darst. blauer bas. Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe aus

Dichlorbenzaldehyd 366*. — Darst. eines roten gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin 942*.
Gewerkschaft Messel, Trennung der Ichthyolsulfos. u. Thiolsulfos. 486*.
Ghira (A.), Darst. v. Bleitriäthyl 72. — Molekularvolum einiger Borverbb. 372. 455. — Atomistische Brechung einiger Elemente 1042.
de Giaxa (V.) und Lenti (P.), Cholerabacillus 330.
Gibbs (W.), Die im Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit enthaltenen Oxyde 180.
Gibbs (W.) u. Reichert (E. T.), Wrkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 291.
Gibertini (D.) u. Piccinini (A.), Natürliche brennbare Gase v. Torre u. Salsomaggiore 536.
Gil (J. C.), Reaktion, um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen 393.
Gilbert (C.), Gehaltsgarantie im Chilesalpeter 603.
Gilbert (J. H.), Rationelle Bodenunters. 836.
Gilbert (L.) u. Maurat, Das synthetische Guajakol 348.
Gilchrist (P. S.), Verbesserungen in der Darst. v. Schwefels. 808.
Gildemeister (E.), siehe: Bertram (J.).
Giles (W. B.), Modifikation des Literkolbens 709.
Gill (A. H.), Best. v. Nitraten im Trinkwasser 696. 842.
Gilmour (J. D.), Fabrikation v. Cyaniden 803*. — Darst. v. Cyanverbb. 1070*.
v. Gimborn (H.), siehe: Michaelis (A.).
Giorgis (G.), Der Scott'sche Cement 750.
Girard (A.), Temperatur d. Brotbackens 89.
Girard (A. Ch.), Baumblätter als Viehfutter 347.
Giraud, Einw. v. Schwefels. auf Kohle 1081.
Giustiniani (E.), Weinsäure- u. Citronensäurederivate d. Benzylamins 1030.
Glücksmann (C.), Methoden d. quantitativen Blausäurebest. 976. 1100. — Spez. Gew. als Prozentgehaltsbest. 1161.
Gobantz (A.), Smirgellagerstätten auf Naxos 920.
v. Goedike (R.), Verbb. d. Pikrins. mit d. Phenolen 323.
Göhlich (W.), Codeïn 1058.
Göttig (Ch.), Best. des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl 226.
Goldberg (A.), Unters. von schleimigen Wässern aus destilliertem W. 390.
Goldmann (F.), Prüfung des Europhens 440. — Dimethylpiperazinumtartaricum 649. — Schmelzpunkt des Phenacetins 1068.
Gomess (A. F. B.), Behandlung v. Pflanzenfasern 1069*.
Gonnard (F.), siehe: Offret (A.).
Gonnermann (M.), Unters. der Futtermittel 971.
Gooch (F. A.), Filtriertiegel 1163.
Gooch (F. A.) u. Hodge (B.), Trennung d. Arsens bei Ggw. v. Antimon u. Zinn 1165.
Goodwin (H. W.), Studien zur Volta'schen Kette 1041.
Goodwin (W.) u. Perkin jun. (W. H.), Dimethylglutars. 1078.
Goppelsröder (F.), Benutzung elektrochemischer Prozesse auf d. Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei 884.
Gore (G.), Zers. v. Fll. in Berührung mit Kieselsäure 405. — Temperaturveränderungen durch Berührung v. Fll. mit gepulverter Kieselsäure etc. 617.
Gorgeu (A.), Die in der Natur vorkommenden Manganoxyde 183.
Gossage (F. H.) und Williamson (J.), Darst. v. Natriumdicarbonat u. v. Soda 615*.
Gotschlich (E.), Säurebildung und Stoffumsatz im quergestreiften Muskel 1111.
Gottstein, Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes durch Fermente 168.
Gowland (W.), Gediegenes Kupfer von Yunnan 348.
Graebe (C.), Chrysen u. Chrysofluoren 960.
Graffenberger, Vergleichende Milchfettbest. 442.
Grafton (F. F.), Drucken v. Teerfarben auf Anilinschwarzgrund 127*.
Graham-Otto, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften u. chem. Zus. der Körper [362].
Grahe (E.), Einw. des Zinks und seiner Salze auf das Blut 636.
de Gramont (A.), Die optischen Anomalien d. Wulfenits 185. — Funkenspektren einiger Mineralien 838. 1121.
Grandeau (L.), Neue Futtermittel 1115.
Grandmougin (E.), Fortschritte in der Färbereiindustrie 446. 533. 792. — Siehe: Kopp (E.).
Grassi-Cristaldi (G.), Santonon 277.
Grassmann (F.), Frischen von Roheisen mit gepreſstem Gas 487*.
Green (A. G.), Oxydation v. p-Toluidin 76. 421. — Konst. v. Barsilowsky's Base 146. — Siehe: Brooke.
Greff (H.), Fettbest. nach der Thörner'schen Methode 117.
Greg (P. H.), Gärungen in den Rumdestillationen 359.
Gregor (G.), Best. d. Cyanwasserstoffes 394.
Gréhant (N.), Absorption v. Wasserstoff und Stickoxydul durch d. Lungen 592. — Einfl. d. Zeit auf die Absorption d. Kohlenoxyds durch das Blut 829.

Grépeaux, Photographieren in d. Naturfarben 126.
Griffiths, Englische Käsesorten 1090.
Griffiths (A. B.), Wirkung v. Izal auf d. Ptomaine 212.
Griffiths (A. B.) u. Ladell (R. S.), Ein Ptomaïn aus Influenzaharn 81.
Grimaldi (S.), Einw. d. Harnstoffes auf Chinone 773.
Grimaux (E.), Estragonöl 326.
Grimbert (L.), Bakteriologische Wasserunterss. 167. — Bacillus orthobutylicus 871.
Gröger (M.), Darst. v. reinem Kaliumjodat zur Titerstellung 801. — Best. v. Jod neben Brom u. Chlor 437. — Oxydationsstufe d. Mangans 1142.
Grossmann (A.), siehe: Wislicenus (W.).
Grün (G.), Darst. v. Lackfarben 704*.
Grüne sen. (W.), Dekorieren v. Alnminium 1131*.
Grünhut (L.), Best. reduzierender Zucker durch alkal. Kupferlsgg. 878. — Sonnenblumenkuchenmehl 1118.
Grützner (B.), Ein krystallisierter Bestandteil d. Früchte v. Picramnia Camboita Engl. 320. — Siehe: Fischer (B.).
Grundy (F. B.) u. Haddon (A.), Fixiernatron 652.
Grundzach (J.), Asche des normalen Kotes 58.
Grutterink (A.), Eiweifsbest. 846.
de Gruyter (P.), siehe: Bamberger (E.).
Guareschi (J.), Oxals. 953.
Guasti (G.), Rkk. d. Phenacetins 1165.
Gümbel (G.), s.: Jürgensen (R.).
Günther (C.), Vibrio Berolinensis 166.
Güntz, Darst. des metallischen Lithiums 133.
Guerbet, Campholen 507.
Guichard (P.), Unters. d. Hefe 687. — Automatische Universalbürette 745.
Guignard (L.), Lokalisierung d. aktiven Substanzen bei d. Limnanthaceen 173. — Lokalisierung d. aktiven Substanzen bei d. Resedaceen 173. — Wirksame Prinzipien d. Papayaceen 1002.
Guignes, Darst. d. Strychninnitrats 325.
Guinochet (E.), Verss. über d. Chamberlandfilter 168.
Guldensteeden, s.: Egeling.
Gulewitsch (W.), Gewinnung des Glykogens aus d. Leber 55.
Gumlich, Aufnahme d. Nucleïne 289.
Guntz u. Särnström, Wrkg. d. Kohlenoxydes auf fein verteiltes Eisen und Mangan 194.
Guthzeit (M.), Einw. v. Ammoniak auf (6)-Äthoxyl-(α)-pyron oder 6-Äthoxylcumalin-3-5-dicarbonsäureäthylester 155.
Gutzeit (E.), Ziegenbutter 180.
Guye (Ph. A.), Polymerisation d. Flüssigkeitsmoleküle 712. — Die kritische Dichte 712.
Gysae (G.), Diphenylmaleïnsäureanhydrid 24.

H., Papayapräparate d. Handels 1092.
de Haan (J.) u. Huysse (A. C.), Koagulation d. Milch 968.
Haarmann u. Reimer, Reindarst. des Irisaromas (Irons) 806*. — Darst. eines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Ionen 807*.
Haas (J.), siehe: Lellmann (E.).
Haber (F.), siehe: Knorr (L.).
Haddon (A.), siehe: Grundy (F. B.).
Haenle (O.), Einführung in d. organ. Chemie [363].
Haenlein (F. H.), Saure Gärung d. Gerbebrühen 801.
Haeussermann (C.) u. Fein (E.), Elektrisches Verh. einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle 257.
Haeussermann (C.) und Martz (E.), Dinitroterephtalss. 271.
Haeussermann (C.) u. Naschold (W.), Chinesische Steinkohlenproben 1129.
Haeussermann (C.) u. Niethammer (F.), Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Konzentration d. Schwefels. 358.
Haga (T.), siehe: Divers (E.).
Hagemann (O.), siehe: Lehmann (F.).
Hailer (R.), siehe: Lellmann (E.).
Haines (R.), W. aus einem artesischen Brunnen 644. — Quellwässer in Fairmount Park 645.
Halenke (A.), Stallprobeentnahme 914.
Halenke u. Möslinger, Abscheidung v. Thonerde u. Eisen aus weins. Laugen 64*.
Haller (A.) u. Minguin, Zwei isomere Methylcyancampher 867.
Halpern (K.), siehe: Baumert (G.).
Halphen (G.), Elektrolyse ammoniakal. Sulfitlsgg. 948.
Hamburger (H. J.), Einfl. v. Säure und Alkali auf d. Permeabilität d. lebenden Blutkörperchen 284. — Vergleichende Unters. v. arteriellem u. venösem Blute 284.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hammarsten (O.), Nucleoproteïde 638. — Lebergalle d. Menschen 910.
Hampe (W.), Verh. v. Silber gg. Halb-Schwefelsilber 13. — Verh. des geschm. Kupfers gg. Grubengas 14. — Best. d. fremden Metalle in Handelskupfern 109. — Fahlerz von d. Grube Rosenhof bei Clausthal 180. — Entstehung v. Moorkupfer auf Kupferstein 181.
Hanausek (T. F.), Thermogene Bakterien 475. — Japanknollen 517. — Lösungsmittel d. Cellulose 864. — Wertbest. v. Kakaobohnen 915. — Gewürzfälschungen 1009.

Handy (J. O.), Best. von Phosphor in Eisen etc. 1012.
Hannay (J. B.), Metallurgie d. Bleies 1127.
Hanriot (M.) u. Richet (Ch.), Chloralose 72. 1067.
Hansen (E. Ch.), Essigsäurebakterien 331.
Hantke (E.), siehe: Wahl (R.).
Hantzsch (A.), Eintritt der Halogene in das Molekül d. Acetessigesters 489. — Eine merkwürdige intramolekulare Umlagerung 581. — Bildung v. Hydroxamsäuren aus Säureäthern 865. — Geschwindigkeit d. Überganges v. Aldoximen in Säurenitrile 1107.
Happ (C.), Schleimige Gärung 160.
Hargreaves (J.) u. Bird (T.), Darst. v. Alkali 1039*.
Harley (V.), Der physiologische Abbau d. Traubenzuckers 290.
Harnack (E.), Antipyretische Wrkg. 1060.
Harnack (E.) u. Meyer (H.), Amylenhydrat 514.
Harries (C. D.), Tertiäre u. quaternäre aromatische Hydrazine 768.
Harries (C. D.) u. Loewenstein (E.), Konst. d. Carbizine 867.
Harris (H.), Kupferminen v. Singhbhoom 348.
Harrison (E. F.), siehe: Dunstan (W. R.).
Hart (F.), Phenolphtaleïn 341.
Hartmann (Ch.) u. Meyer (V.), Eine neue Klasse jodhaltiger, organ. Basen 550. — Jodoniumbasen 625.
Hartwich (C.), Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika 675. — Eine falsche Sarsaparilla 834.
Haselhoff (E.), Ersatz d. Kalkes durch Strontian bei d. Pflanzenernährung 53. — Schädliche Wrkg. v. nickelhaltigem Wasser auf die Pflanzen 54. — Siehe: Fricke (E.).
Hasterlik, Unters. von Fleischkonserven 980.
Hauff (J.), Photographische Entwickler 804*.
Hautefeuille (P.) u. Perrey (A.), Hefe 824.
Haworth (E.) und Perkin jr. (W. H.), Pentamethylencarbons., Hexamethylencarbons., Hexahydrobenzoës. u. Azelainsäure 374.
Haycraft (J. B.), Lävulose bei Diabetikern 1062.
Hayduck (M.), Hopfengerbstoff 936.
Hayes (S.), siehe: Cosnett (H.).
Hébert (A.), Stalldünger 558.
Heeder (F.), siehe: Seybold (C.).
Heermann (P.), Naphtolätherderivv. 684. — Siehe: Duisberg (C.).
Hefelmann (R.), Aldehyd aus d. terpenfreien Lemongrasöl 45. — Patentbrotöl 94. — Unters. d. amerikanischen Ringäpfel 524. — Arsengehalt d. Wassers v. Neuenahr 566. — Saccharine d. Handels 658. — Milchfettbest. 1101.
Heidenreich (K.), siehe: Curtius (Th.). — Siehe: Thiele (J.).
Heider (A.), Vibrio danubicus 164. — Verunreinigung d. Donau 340.
Heinz u. Liebrecht, Caffeïnsulfos. 215.
Heiser (A.), Analyse d. Portlandcementes 106.
Held (F.), Macis 428.
Helier (J.), Eine blasenziehende Farbe 209.
Hell (K.), siehe: Apetz (H.).
Hellich (A.), Kalisalpeter 875.
Hellström (P.), Salpeterdüngung 298.
Helm (O.), Auswitterungen v. Ziegelsteinmauern 1084.
Helmers (O.), Einfl. d. Ichthyols auf den Stoffwechsel 432.
Helmhacker (R.), Platinproduktion Rußlands 1074.
Hemingway (H. W.), Fabrikation von Eisenoxyd 1040*.
Hempel (W.), Best. d. Kohlenstoffes im Eisen 488.
de Hemptinne (A.), Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester 1108.
Henriques (R.), Unters. von Kautschukwaren 878. — Darst. von Kautschuksurrogaten aus trocknenden Ölen und Chlorschwefel 984*.
Henry (E.), Best. d. Salpeterstickstoffes mit Hilfe d. Nitrometers 393.
Herbert-Lehmbeck, Selbstthätige Spiritusgebläselampe 709.
Herbig (W.), Untersuchung d. Wollfettes 1014.
Hering (C. A.), Der Pyritic Smelting-Prozeß 248.
Hering (O.), Säurebeständiges Gewebe für Filtrierzwecke 803*.
Herman (H. N.), siehe: Jackson (C. L.).
Hermite (E.), Cooper (C. F.) u. Patterson (E. J.), Desinfizieren 1038*.
Herrmann (F.), Chloraurat d. Silbers 721.
Herschmann (P.), Einw. v. salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol 899.
Herz (J.), Milchfälschung 976.
Herzfelder (A.), Substitution in der aliphatischen Reihe 622.
Herzig (J.), Brasilin u. Hämatoxylin 909.
Herzig (J.) u. Meyer (H.), Nachweis u. Best. d. am Stickstoff gebundenen Alkyls 604.
Herzig (J.) u. v. Smoluchowski (Th.) Aurin 900.
Hess (Ch.), siehe: v. d. Linde (H.).
Hesse (O.), Phloridzinzucker 22. — Atropa-Alkaloide 42. — Pereiro-Alkaloide 43. — Hyoscin 44. — Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats 45. — Unters. von Cotorindenstoffen 158. — In der echten Cotorinde enthaltene krystallisierbare Stoffe 1055.

Hesse (W.), Wachstum d. Bakterien 167.
Hessenland, siehe: Petersen.
Heumann (K.), Anleitung zum Experimentieren [363].
Heut (G.), Best. des Nikotingehaltes der Tabake 807.
Hewitt (J. T.), Isomerie in d. Azoreihe 273.
Heycock (C. T.) und Neville (F. H.), Gefrierpunkte von Legierungen, in welchen Thallium Lösungsmittel ist 266. 451. — Erstarrungspunkte von Tripellegierungen 410.
v. Heyden (F.) Nachf., Darst. hochmolekularer Säureester des Kreosots, Guajakols und Kreosols 61*. — Darst. v. Aldehydoguajakolcarbonsäure 61*. — Darst. von Halogen- und Amidoacetophenonderivv. 62*. — Darst. v. Vanillin 368*. — Darst. v. Kohlensäureestern d. Brenzkatechins 805*.
Hidden (W. E.), Zwei neue Fundorte für Türkis 182.
Hiepe, Isomaltose u. Amyloine 417.
Higgins (Ch. M.) & Co., Druck- und Stempelfarbe 752*.
Hildebrandt (H.), Somatosen- u. Albumosenpräparate 214.
Hilgard (E. W.), Chem. u. physikalische Unters. von Böden 558. — Einfluſs des Klimas auf d. Bildg. u. Zus. d. Bodens 970.
Hilger (A.), Das Fett d. Samen d. Kaffeefrucht 200. — Kornfuselöl 981. — Chem. Charakteristik d. Bombay-Macis 1068.
Hilger (A.) u. Jansen (K.), Nachw. der Alkaloide und narkotischen Bitterstoffe 114. 232.
Hilger (A.) u. v. Raumer (E.); Quecksilbergehalt der Luft in Spiegelbeleganstalten 291.
Hilger (A.) und Tretzel (F.), Gerbstoff d. Theeblätter 204.
Hill (F. B.) u. Brett (R. D.), Kohlenwasserstoffe für Leucht- u. Heizzwecke 1069*.
Hill (H. B.) und Cornelison (R. W.), Crotonlaktone u. Mukobroms. 858. 953.
Hill (H. H.), siehe: Kastle (J. H.).
Hillebrand (W. F.), Vollständigkeit in chem. Analysen 694. — Best. geringer Mengen Barium u. Strontium in Silikatanalysen 697. — Das weitverbreitete Vork. v. Barium u. Strontium in Silikatgesteinen 920.
Hillyer (H. W.), siehe: Kahlenberg (L.).
Hiltner, Prüfung d. Erdnuſsölkuchens 484.
Hinrichs (G.), Best. des Atomgewichtes d. Kupfers 14. — Atomgewichtsbest. d. Wasserstoffes 138. — System d. Atomgewichte 313. — Atomgewichte 711.
Hinsberg (O.), Einige Derivv. d. Benzolsulfamids u. -hydrazins 734.
Hinsberg (O.) und Funcke (F.), Isobutenylphenylenamidin 272.
Hinsberg (O.) u. Treupel (G.), Physiologische Wrkg. d. p-Amidophenols 641.
Hirsch (P.), siehe: Stern (J.).
Hirsch (R.), Zerlegung des Zimmtsäuredibromids 903.
Hirschberg (W.), siehe: Tammann (G.).
Hirschsohn (E.), Kupferoxyd 104. — Prüfung ätherischer Öle 119. 483. — Prüfung des Chloralhydrates 439. — Kunst- u. Naturgummi 464.
Hjelt (E.), Konst. der Alkaliverbb. des Phenolphtaleïns 378. — Kohlendioxydabspaltung bei den alkylsubstituierten Malonss. 1076.
Hodge (B.), siehe: Gooch (F. A.).
Hoehnel (M.), Verh. des Na_2O_2 gg. Jod u. Bleioxyd 1141.
Hönig (M.), Extraktionsapp. f. Fll. 1105.
v. Hoessle (C. H.), Oxydation ungesättigter bromierter Kohlenwasserstoffe 1018.
Hötte (B.), siehe: Kühn (G.).
Hofer (J.) siehe: v. Miller (W.).
Hoff, siehe: van't Hoff.
Hoffmann, Krankheiten der Arbeiter in Teer- u. Paraffinfabriken 87.
Hoffmann (F.), siehe: Bamberger (E.).
Hoffmann (Th.), Weinstatistik für Elsaſs-Lothringen 982.
Hofman (O.) u. Demond (D.), Schwerschmelzigkeit feuerbeständiger Thone 787.
Hofmeister (F.), Methylierung im Tierkörper 641.
Hofmeister (V.), Nahrungsmittelfermente 885. — Wassergehalt d. Butter 528.
Holde (D.), Löslichkeit dunkler Mineralschmieröle in Petroleumbenzin 361. — Unters. v. Kautschukwaren 119.
Holdermann (E.) Loretin 907. 1067.
Holle (G.), Neue Kautschukpflanzen 332.
Holleman (A. F.), Synthese d. Dioxins d. Oxanilids 424. — Best. d. Phosphors. 1012.
Holliday, siehe: Read.
Holm (J. Ch.), Wachstum d. Hefen 161.
Holt (W.) u. Sims (W. E.), Oxydation v. Alkalimetalien 1141.
Homeyer, Äthernarkosen 874.
Honig u. Spitz, Prüfung v. Mischungen verseifbarer u. unverseifbarer Fette 484.
Hood (J. J.) u. Salamon (A. G.), Reinigung v. Leuchtgas 191*. — Darst. v. Rhodanverbb. 847*.
Hoogewerff u. van Dorp, Derivv. der Camphers. 552.
Hooker (S. C.), Bromlapachol 205. 468. — Synthese v. Lapachol 384. — Lapachol 149. 428.
Hooker (S. C.) u. Carnell (W. C.), Umwandlung von o- in p- u. von p- in o-Chinonderivv. 384.
Hooker (S. C.) u. Walsh jun. (J. G.), Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivv. 956. 1081.

Hopfgartner (K.), Abkömmlinge d. s-Disulfobenzoës. (1 : 3 : 5) 323.
Hornef (F.), Muttermilchersatz 1088.
Horst (F.), siehe: Freund (M.).
Hotter (E.), Best. d. Pentosanen 115.
Hough (A.), Platten für Akkumulatoren 803*.
Hubbard (L. L.), siehe: König (G. A.).
Hughes (R. E.) und Soddy (F.), Einw. von getrocknetem Ammoniak auf getrocknetes Kohlendioxydgas 815.
Hugounenq (L.), Chem. Unterss. über d. Fl. aus albuminöser Periostitis 1068.
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Huguet (R.), Urine. Messung ihrer Acidität 353. — Konservierung von Urinen 846.
Hummel (J. J.), siehe: Liechti (L.).
Hummel (J. J.) und Cavallo (W.), Der Farbstoff der indischen Farbe „Tesu" 558.
Hummel (J. J.) u. Perkin (A. G.), Indische Farbstoffe 1130.
Hundeshagen (F.), Anw. in d. Alkali- und Acidimetrie 876. — Acidimetrische Best. d. Wolframsäure 975.
Hundeshagen (F.) u. Philip, Dowsongas 536.
Hunsalz (P.), siehe: Fischer (E.).
Huntington (O.W.), siehe: Kunz (G. F.).
Hurter (F.), Absorptionsapparat 358.
Hutchinson (R.), Behandlung v. Wollfett 1069*.
Huysse (A. C.), siehe: de Haan (J.).

Ilosvay de Nagy Ilosva (L.), Best. d. Ammoniaks 746. — Best. der stickstoffhaltigen Produkte bei Verbrennungen an d. Luft 814. — Wasserstoffsuperoxyd 853.
Immendorff (H.), Stickstoffkonservierung im Stalldünger 1113.
Inoko (Y.), Verbreitung d. Nucleïnbasen in d. tierischen Organen 289.
Inostranzeff (A.), Formen d. Platins im Muttergestein 563.
Irvine (R.), Darst. v. Kohlenschwarz aus Naturgas 795.
Irvine (R.) u. Woodhead (G. S.), Ggw. v. Chemikalien in Papier als Rückstand v. dessen Darst. 799.
Isaeff, Unterss. über d. künstl. Immunität gegen Cholera 873. — Siehe: Pfeiffer (R.).
Itallie, siehe: van Itallie.

Jaccard (M.), siehe: Chuard (E.).
Jackson (C. L.) u. Chalvert (S.), Bromderivate d. m-Phenylendiamins 422.
Jackson (C. L.) und Herman (H. N.), Trianilidodinitrobenzol 495.
Jackson (C. L.) und Warren (W. H.), Rkk. v. Natriumalkoholaten mit Tribromtrinitrobenzol 201. — Einw. d. W. auf Tribromtrinitrobenzol u. Tribromdinitrobenzol 495.
Jackson (D. H.), Hyponitrite 137.
Jacob (A.), siehe: Auwers (K.).
Jacoby (W.) und Merling (G.), Verh. ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff 415.
Jacobson (F.), Diazosulfide 28.
Jacobson (P.) und Janssen (H.), Phenylendiazosulfid 30.
Jacobson (P.) und Ney (E.), Homologe des Phenylendiazosulfids 31.
Jacobson (J.), siehe: Ewald (C. A.).
Jäglé (G.), siehe: Besthorn (E.).
Jaesschin (H.), Atmung des Malzes auf der Tenne 1128.
Jaffé (B.) u. Darmstädter, Destillieren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strom permanenter Gase 60*.
Jahn (H.) und Möller (G.), Molekularrefraktion einiger organ. Verbb. 989.
Jakovkin (A. A.), Dissociation von Kaliumtrijodid 1108.
Jakowski (M.), Bakterien des blauen Eiters 475.
v. Jaksch (R.), Zus. des Blutes 54. — Eiweifsgehalt krankhafter Ergüsse 212. — Stickstoffgehalt der roten Blutzellen 782.
Jalowetz (E.), Malz, Würze u. Bier 360. — Die präexistierenden Kohlehydrate d. Malzes 675.
Janke (L.), Neue Milchfettbestimmungsmethoden 526. — Prüfung v. Nahrungsmitteln 645. — Fälschungen in Deutschland 917. — Hydrographie des Bremischen Staatsgebietes 1006.
Jannasch (P.), Aufschliefsung von Silikaten 747. — Berichtigung 820.
Jannasch (P.) u. Lesinsky (J.), Quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lsg. 230.
Jannasch (P.) und Locke (J.), Axinit von Bourg d'Oisans 838. — Topas 839. — Best. d. W. in hygroskopischen Substanzen 840.
Jannasch (P.), Locke (J.) u. Lesinsky (J.), Thoriumverbb. 13.
Jansen (K.), siehe: Hilger (A.).
Jansen (W.), Ballistit und Cordit 939.
v. Janson (A.), siehe: Ulffers (F.).
Janssen (H.), siehe: Jacobson (P.).
Japp (F. R.) und Davidson (W. B.), Einw. von Benzil auf Benzylamin 733.
Japp (R.) und Murray (T. S.), Darst. von α-β-Diphenylindolen 80.
Jaquet (A.), Wirkung des Malakins 212.
Jaworowsky (A.), Neue Reaktionen auf Traubenzucker, Aldehyde u. Ketone 112. — Prüfung der Jodoformgaze 112.

Jay (R.) und Curtius (Th.), Methylenamidoacetonitril 413. — Reduktion des Diazoessigesters 859.
Jensch, Cathartins. der Senna 40.
Jensch (E.), Galmeiflora v. Oberschlesien 281. — Probenahme von Metallaschen für die chem. Unters. 439. — Verbindungsform des in d. abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels 444. — Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper 590. — Zinksilikathaltige Zinkblenden 656. — Koniferenhölzer 660. — Phosphor-Reibzündhölzchen 1130.
Jentys (S.), Assimilierbarkeit des Miststickstoffs 94. — Entwicklung freien Stickstoffs während d. Gärung d. Pferdeexkremente 96.
Jeremjeff (P.), Mineralien des südlichen Urals 350. — Pseudomorphosen v. Quarz, nach Kalkspat 351. — Linaritkrystalle 351. — Bittersalzkrystalle 351. — Vesuviankrystalle 351.
Jeserich (P.) u. Niemann (F.), Wurst- und Fleischvergiftung 210.
Jesser (L.), Einw. von Basen auf Glykosen 20.
Joannis (A.), Einw. von Stickstoff, Stick-Oxydul und Stickoxyd auf Kalium- und Natriumammonium 853.
Johnson (G. S.), Verh. d. fl. Legierung von Natrium und Kalium in Berührung mit trockenem Sauerstoffgas 316.
Jolles (A.), Nachw. von Nitriten im Harn 105. 656. — Nachw. v. Gallenfarbstoffen im Harn 304. — Best. des Bilirubins in der Galle 976. — Margarine 1088.
Jolles (M.), Desinfektionsfähigkeit von Seifenlsgg. gegen Cholerakeime 474.
Joly (A.), Thalliumhyperphosphate 819.
Joly (A.) und Leidié (E.), Einw. der Wärme auf die alkalischen Doppelnitrite der Platingruppe 671.
Joly (A.) und Sorel (E.), Einw. des W. auf Dicalciumphosphat 950.
Jones (Ch.), Einw. von Merkurichlorid auf Silber 317.
Jones (H. C.), Dissociation von Verbb. in W. 133. — Unters. d. Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd 229. — Best. des Gefrierpunktes v. verdünnten Lsgg. einiger Säuren 315. — Verb. v. Schwefels. mit W. 455. 853.
Jones (J.), Rasche Best. des Mangans in Manganbronze 108.
Jones (R.), Gehaltsgarantie im Chilesalpeter 97. — Verbrennungswärme und Wasserverdampfung 248. — Reinigung des Dampfkesselspeisew. 529. 608.
de Jong jr. (M. F.), siehe: Vos (P. A.).
Jordan, Ultramarin 12.
Josse (A.), Einfluſs der Temperatur auf d. Drehungsvermögen d. Rohrzuckers 236.
Jouland, Butterfälschung 917.
Jowett (H.A.D.), siehe: Dunstan (W.R.).
v. Jüptner (H.), Best. der Phosphors. in Eisenerzen 226. — Chem. Unters. von Eisen und Stahl 228. — Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Metallen 229. — Arten des Vorkommens von Phosphor in Stahl und Eisen 1126.
Jürgensen (R.), Niess (F.) u. Gümbel (G.), Klebemittel 1168*.
Juillard (P.), Konst. d. Türkischrotöls 821.
Jumelle (H.), Physiologische Unterss. über die Flechten 172.
Jungfleisch (E.) und Léger (E.), Ein neues Isomeres des Cinchonins 325. — Cinchonifin 741.
Juretschke (P.), Fettgehalt d. Milch 562.

Kahlbaum (G. W. A.), Dampfspannkraftsmessungen 545.
Kahlbaum (G. W A.) u. Schröter (P.), Dampfspannkraftsmessungen [567].
Kahlenberg (L.) und Hillyer (H. W.), Löslichkeit von Metalloxyden 761.
Kalle & Co., Darst. von Rosindulinen u. von Sulfoss. derselben 367*. — Darst. von Rosindonsulfoss. 703*. — Darst. einer Naphtylendiamin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure 944*. — Darst. von Sulfoss. der mono- u. dialkylierten Amidobenzhydrole 944*. — Darst. v. Disasof. etc. 1167*.
Kann (M.) und Tafel (J.), Oxydation hydrierter Indole 905.
Kanonnikoff (J.), Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen 809.
Karcz (M.), Best. des krystallisierten Zuckers im Rohrzucker und in Nachprodd. 845.
Karpow (G.), Desinfizierende Wrkg. der Monochlorphenole 515.
Kasass (J. J.), Salzsäurebest. im Magensaft 481.
Kassner (G.), Darst. von Ferricyansalzen 139.
Kassner (O.), Natriumsuperoxyd 1162.
Kastle (J. H.) und Hill (H. H.), Einw. v. Benzolsulfos. auf Kaliumjodid 764.
Kay (P.), Darst. diacidylierter Anilide 148. — Einw. von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle 149.
Kayser (R.), Unters. v. Süſsweinen 124. — Zinnhaltige Konserven 517.
Kayser (A.), Gaserzeuger für Laboratorien 129.
Keep, Einw. des Schwefels auf das Gufseisen 359.
Kehrmann (F.), Isomerie der beiden Benzoyläther u. Methyläther des Chlorchinon-m-oxims 506.
Keiser (E. H.), Metallderivv. des Acetylens 15.
Keiser (E. H.) u. Breed (M. B.), Atomgewicht des Palladiums 579.

Keller (C. C.), Best. des Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae 236. 237. — Wertbest. v. Drogen 607. 658. 931. 932.
Kellgren (A. G.) und Nilson (L. F.), Unters. über schwedische Futter- und Weidepflanzen 98. 99. 972.
Kelling (G.), Rhodan im Mageninhalte 308.
Kellner (C.), Verminderung der elektrolytischen Energie 1072*. — Arbeiten d. kgl. landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern 1119.
Kellner (O.), Kosai (Y.), Mori (Y.) u. Nagaoka (M.), Düngewrkg. verschiedener Phosphate 298.
Kemmerich (E.), Südamerikanisches Fleischextrakt u. Fleischpepton 296. — Fleischpepton 1062.
Kerez (H.), Einfl. des Tabaks auf den Tuberkelbacillus 880.
Kern & Sandoz, Neuere Farbstoffe 938.
Kern (S.), Siemens-Martin-Stahl 1126.
Kerry (R.), siehe: Obermayer (F.).
Ketel, siehe: van Ketel.
Kijanowsky (B. F.), Milchfettbest. 117.
Kilpatrick (W. S.), Darst. von Bleiglätte 1040*.
Kingsett (C. T.), Oxydation v. Terpenen 880.
Kippenberger (K.), Ein krystallisiertes, neutrales Magnesiumcarbonat 856.
Kipping (F. S.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid 65. 1018. — Bildung v. Truxen 81. — Umwandlung von α-Hydrindonoxim in Hydrocarbostyril 150.
Kisielinsky (E.), siehe: Kühn (G.).
Kissling (R.), Antibenzinpyrin 793. — Selbstentzündung 939.
Kleber (C.), siehe: Stohmann (F.).
v. Klecki (V.), Best. v. Vanadin 230. — Trennung der Vanadins. v. d. Chroms. 231. — Ranzigwerden u. Säurezahl der Butter 646.
Klein (J.), Santonin 827.
Kleine (G.), Trimethylamin 16. — Einw. von Äthylenbromid etc. auf Trimethylamin 320.
Klimont (J.), Analyse d. ätherischen Öle 1102.
Klipstein (E.), siehe: Fränkel (C.).
Kloz (L.), Der Pyritic Smelting Prozefs 530.
Klusemann (E.), Beschaffenheit d. Butter 646.
Knapp, Lagerung bei geistigen Fll. und Getränken 750.
Knecht (E.), siehe: Schunck (E.).
Knoertzer, Entsilberung d. Werkbleies durch Zinkaluminiumlegierung 244.
Knoevenagel (E.), Darst. von Derivv. d. Δ_3-Keto-R-hexens 1070*.
Knorr (L.), Morphin 1057.
Knorr (L.) und Haber (F.), Konst. des Diacetbernsteinsäureesters 1146.
Knorr (L.) und Reuter (B.), Acetessiganilid 1148.
Knorr (L.) und Scheidt (M.), Verh. d. Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen 1148.
v. Knorre (G.), Neuere Kupferlegierungen 994.
Kobert (R.), Cangoura 211. — Wandflechte 471. — Cannabindon 1156.
Koch (A.), Gärungsorganismen [701.]
Koch (G.), siehe: Kühn (G.).
Koch (H.), Kohlenstoffbest. im Stahl 876.
Kock (F.), Synthese d. 3(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins 207.
Köchlin (H.), Löslichkeit d. indischen Gummis mit Hilfe v. Wasserstoffsuperoxyd 828.
Köhler (A.), siehe: Kühn (G.).
Köhn (Th.), Selbstreinigung d. Flufsw. 913.
König (E.), Oxy- u. Thiobiazolonderivv. 147. — Siehe: Freund (M.).
König (G.), siehe: Kühn (G.).
König (G. A.) u. Hubbard (L. L.), Powellit 181.
König (J.), Methyl-2-pentansäure-5 672. Siehe: Fricke (E.).
Königs (W.), Hydrolytische Spaltungen d. Chinens u. Cinchens 961.
Könyöki, Sind mit Kupferlsg. besprengte Trauben gesundheitsschädlich 519.
Körner, o-Dibromanilin 823.
Körner u. Menozzi (A.), Ein Homologes des Asparagins 462. — Einw. v. Jodmethyl auf Dimethylasparagin 822.
Koestlin (R.), Stickstoffausscheidung 213.
Kohlrausch (F.), Beobachtungen über Glas u. W. 309. — Lsgg. v. Natriumsilikaten 372. — Bermerkung zu d. obigen Abhandlung v. Loomis 712.
Kolb (W.), Einw. v. Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid 676.
Kolle, Experimentelle Cholerastudien an Meerschweinchen 871.
Komppa (G.), Eine neue Synthese d. Cumarons 274.
Kondakoff (J.), Verh. d. Chloranhydride d. Säuren zu d. Äthylenkohlenwasserstoffen 1017.
de Koninck (L. L.), Silicium- u. Aluminiumbest. im Eisen. 523. — Salpetersäurebest. 1011. — Nachw. v. Ammoniak 1096.
Konowaloff (M.), Wrkg. d. Salpeters. auf d. aromatischen Kohlenwasserstoffe 464.
Konowaloff (P.), Käufliche Pepsine 639.
Kopp (E.) u. Grandmougin (E.), Acetin 1150.
Kopp (K.), Thioverbb. v. Aldehyden d. aromatischen Reihe 74.

Koppert (K.), siehe Gattermann (L.).
Korda (D.), Apparat zur Ozonerzeugung 368*.
Kortright (F. L.), s. Dennis (L. M.).
Kosmann (B.), Aufnahme und Bindung d. Hydratw. d. organ. Salze 138.
Kossel (A.), Lymphzellen 591.
Kossel (A.) u. Neumann (A.), Thymin 40. — Nucleïnss. 1158.
Kossel (A.) u. Schlömann (W.), Trennung primärer v. sekundären u. tertiären Aminbasen 62*.
v. Kostanecki (S.), 2,3-Oxynaphtoës. 155. — Chrysin 158.
v. Kostanecki (St.) u. Tambor (J.), Synthese d. Gentisins 687.
v. Kostanecki (S.) und Weber (C.), Einige Oxy-β-phenylcumarine 150.
Kosutany (Th.), Sonnenblumenkuchen 434. — Kürbiskernkuchen 434.
Kottmeyer (G.), Hämatogen 650.
Koydl (Th.), Einfl. d. Nichtzuckers auf die Fällbarkeit d. Zuckers durch Kalk 123.
Kozai (Y.), siehe: Kellner (O.).
Krafft (F.), Darst. d. Äthyläthers 146.
Krafft (F.) und Roos (A.), Sulfosäureester 146.
Krafft (F.) u. Vorster (A.), Umwandlung d. Diphenylsulfons in Diphenylsulfid 145.
Krassuski (K.), Einw. von Brom auf Diallyl 622.
Kraut (K.), Verh. d. Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades 10.
Krauth (W.), siehe: Pfleger (J.)
Kreichgauer (A.), Elektrolytische Best. d. Bleies 603.
Kreidl (J.), Best. d. Harns. 115.
Kremla (H.), Chem. Zus. reiner Fruchtsäfte 91. — Fruchtsäfte 1089.
Kromer (N.), Chem. Unters. d. Harzes d. echten Jalape 634.
Krückeberg (F.), Einw. v. Diazobenzolchlorid auf Cyanessigäthylester 1019.
Krückeberg (W.), Synthese d. 3(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins 206.
Krüger (M.), Adenin u. Hypoxanthin 286. — Konst. des Adenins u. Hypoxanthins 287. — Best. d. Stickstoffes in Benzol-, Pyridin- u. Chinolinderivv. 841.
Krüger (P.), siehe: Tiemann (F.).
Krüss (G.), Schwefelverbb. d. Thoriums 721.
Krüss (H.), Kolorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare 257.
Küchler & Buff, Darst. v. Amidoalkylsalicylss. u. Acetamidoalkylsalicylss. 62*.
Kühling (O.), Handbuch d. stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodd. [363.] — Einw. aromatischer Aldehyde auf p-substituierte Aniline 680.
Kühn (G.), Böttcher (O.), Schoder (R.), Zielstorff (W.), u. Barnstein (F.), Verdaulichkeit d. Mohnkuchens 1119.
Kühn (G.), Gerdes (B.), Koch (G.) u. Raab (E.), Verdaulichkeit d. Reisfuttermehles 1119.
Kühn (G.), Gerver (F.), Kisielinsky (E.) u. Schmidt (A.), Verdaulichkeit v. frischen Biertrebern und Fleischmehl 1119.
Kühn (G.), Gerver (F.), Thomas (A.) u. Struve (R.), Verdaulichkeit v. Leinnufskuchen u. Fleischmehl 1119.
Kühn (G.), Köhler (A.), Lösche (P.) und Hötte (B.), Verdaulichkeit von extrahiertem Anis 1120.
Kühn (G.), Köhler (A.), Nielcke (P.) u. Pasche (F.), Verdaulichkeit d. Baumwollsaatmehles 1119.
Kühn (G.), König (G.) und Böttcher (O.), Verdaulichkeit d. Roggenkleie u. d. getrockneten Biertreber 1119.
Kühn (G.), Schoder (R.), Zielstorff (W.) und Moye (A.), Verdaulichkeit d. Kokosnufskuchenmehles 1120.
Kühn (G.), Thomas (A.), Böttcher (O.), Köhler (A.), Zielstorff (W.) und Barnstein (F.), Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile 1120.
Kühn (G.), Thomas (A.), Martin (E.), Laukisch (H.), König (G.), Mehr (G.), Böttcher (O.), Koch (G.), Wagner (A.), Mielcke (P.), Köhler (A.), Lösche (P.) u. Gerhard (A.), Fütterungs- und Respirationsvers. mit volljährigen Ochsen 1120.
Kühn (G.), Thomas (A.) und Neubert (O.), Verdaulichkeit von extrahierten Kümmel- u. Fenchelsamen 1119.
Külz (E.) u. Vogel (J.), Isomaltose 143. — Welche Zuckerarten entstehen bei d. Abbau d. Stärke u. d. Glykogens? 1004.
Künkler (A.), Viskosimeter 391.
Küster (F. W.), Schwefelwasserstoffentwicklungsapp. 258. — Löslichkeitsverminderung 544. — Molekulargewichtsbest. an gelösten Substanzen 544. — Molekulargewichtsbest. an festen Lsgg. 1045. — Best. v. Naphtalin 1100.
Küster (F. W.) und Stallberg (A.), Derivv. d. Mesitylens u. Verwertbarkeit aromatischer Säurenitrile 729.
Küster (W.), Hämatin 690.
Küttner (S.), Synthese d. 3(n)-p-Phenyldihydrochinazolins 207.
Kuhlemann (F.), siehe: Bamberger (E.).
Kulisch (P.), Obstanalysen 648. — Nachw. d. Bors. 656.
Kunz (G. F.) u. Huntington (O. W.), Diamant in d. Meteoreisen aus d. Cañon Diablo 183.
Kunze (W. E.), Best. u. Trennung d. Kakaoalkaloide 398.

Kuprianow, (J.), Biologie d. Vibrionen 161. 280.
Kurbatow (A.), Extraktionsapp. 117.
Kurnakoff (N.), Zusammengesetzte Metallbasen 460. 671.
Kutscher, Wasserbakterien 330.
Kutusow, Mageninhalt 1005.
Kwaysser (A.), Substitutionsprodd. d. Phenylendiazosulfids 32.
Kynaston (J. W.), Extraktion v. Wismut 702*.

Laar, siehe: Van Laar.
Laar (C.), Formen der Strukturisomerie 406.
Lacombe, siehe Pollet.
Lacour (E.), Reinigung d. Chamberlandfilter 688.
Lacroix (A.), Mineralien aus Neucaledonien 920.
Ladell (R. S.), Das äther. Öl d. Citrone 327.
Ladell (R. S.), siehe: Griffiths (A. B.).
Ladenburg (A.), Hydrierungsmethode durch Natrium u. Alkohol 372. — Spaltung v. β-Pipecolin u. Tetrahydrochinaldin 385. — Isopipecolin 869. — Reines d-Coniin 870. — Krystallformen d. Isoconiinplatins 870.
Laer, siehe: Van Laer.
Lafar (F.), Enzinger Filter 473.
Lafont (J.), siehe: Bouchardat (G.).
Lagodzinski (K.) und Mateescu (M.), Konst. d. Polythymochinons 956.
Laing (J.), Fabrikation von Ölgas 360.
Lambert, Organ. Chlorverbb. des Harns 1161.
Landau (H.), Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums 318.
Landolt (H.), Lehrbuch d. Chemie [362].
Langbein (G.), Elektrolytisches Kupferbad 887*.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange (G.), Anw. d. Zentrifuge im Laboratorium 449.
Langley (J.W.), Arbeiten d. Kommission für internationale Normen d. Analyse v. Eisen und Stahl 107. — Anw. d. Elektrolysen in technischen chem. Prozessen 530.
Lapworth (A.), siehe: Armstrong (H. E.).
Laser (H.), Wasserkochapparat 390. — Einfl. d. Citronensäure auf d. Diphteriebacillus 967.
Lauck (H.), Best. v. Mutterkorn in Mehlen und Kleien 440.
Lauder (A.), siehe: Dobbie (J. J.).
Laukisch (H.), siehe: Kühn (G.).
Lauth (Ch.), Derivv. d. Oxazin- u. Eurhodinreihe 681.
Lea (M. C.), Endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft 265. 715. 1109. — Umwandlungen v. mechan. in chem. Energie 1109.
Le Bel (A.), Spaltung ungesättigter Körper 966.
Le Blanc (M.), Elektrolytische Wasserzers. 753. — Das Minimum der zur Elektrolyse nötigen elektromotorischen Kraft 990. 991.
Le Chatelier (H.), Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische 546. — Zus. des Mergels 565. — Schmelzbarkeit isomorpher Gemenge einiger Doppelcarbonate 668. — Gegenseitige Löslichkeit d. Salze 1044. — Schmelzbarkeit von Salzgemischen 1110.
Ledebur (A.), Best. von Kohlenstoff im Eisen 973. — Schwefel im Eisen 980.
Ledoux-Lebart, Einw. d. Lichtes auf d. Diphteriebacillen 827.
Leduc (A.), Gewicht eines Liters normaler Luft 315.
Léger (E.), siehe: Jungfleisch (E.).
Legros, siehe: de Rechter.
Lehmann (F.), Hagemann (O.) und Zuntz (N.), Stoffwechsel bei d. Pferden 779.
Lehmann (H.), Elektrische Sammelbatterie 60*.
Lehmann (K. B.), Hygienische Unterss. über Bleichromat 87. — Hygienische Studien über Mehl und Brot 89. 785. — — Desinfektion von Kleidern 292. — Säuregehalt d. Brotes 518. — Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel 784.
Lehmann (M.), Extraktionsmühle 874.
Leicester (J.), Einw. von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin 76. — App. für organ. Analysen 840.
Leichmann (G.), Eine schleimige Gärung der Milch 827.
Leichsenring (M.), Flores Koso 834.
Leidié (E.), siehe: Joly (A.).
Lellmann (E.) und Haas (J.), Reduktion v. Dinitrokörpern in alkalischer Lsg. 26.
Lellmann (E.) und Hailer (R.), Einige amidierte Amidinbasen 27.
Lellmann (E.) und Liebmann (A.), Affinitätsgrößen d. Basen 713. — Affinitätsgrößen der Säuren 714.
Lembach und Schleicher, Darst. eines Konservierungs- u. Desinfektionsmittels aus Oxychinolin, Schwefel und Phenol 808*.
Lengfeld (F.) und Stieglitz (J.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Urethane 494. — Alkylisoharnstoffe 903.
v. Lengyel (B.), Ein neues Kohlenstoffsulfid 407.
Lennard (F.), App. zur Destillation von Teer 847*.

Lenoble (E.), Titrieren einer Fl. mit suspendiertem Niederschlag 1092.
Lent, siehe: Van Lent.
Lenti (P.), Wrkg. v. Desinfizienzien 967. — Siehe: de Giaxa (V.).
Lenz (W.), Prüfung des Methylenblaues 483. — Best. d. äther. Ole 1010.
Leonard (N.), Nachw. v. Nitronaphtalin in Mineralölen 240.
Leonhardt (A.) & Co., Darst. v. Orangefarbstoffen der Akridinreihe 367*. — Darstellung blauer basischer Farbstoffe 367*.
Lepercq (G.), Darst. von Äthylnitrosopropionat 889. — Reaktion des Methylbrompropionats auf Natriumnitrit 889.
Lepierre (Ch.), Verdorbener Käse 687.
Lépinois (E.), siehe: Berlioz (A.).
Lescoeur (H.), Dissociation von Salzhydraten 991.
Lescoeur, siehe: Lacombe.
Lesinsky (J.), siehe: Jannasch (P.).
Lespieau (R), Kryoskopie des Hydrats $H_2SO_4H_2.O$ 540.
Le Sueur (H. R.), siehe Collie (J. N.).
Lewes (V. B.), Einw. der Wärme auf Äthylen 725.
Lewin, Acokantheraarten 599.
Lewinsky (J.), Nachw. d. Asparagins 53.
Ley (H.), Jodwismutverbb. des Hexamethylenamins 414.
Leybold (W.), Verbesserungen am Orsat'schen App. 972.
Lidow (A.), Gaspipette 1105.
Lieben (A.), Best. v. Ameisens. 356.
Liebermann (C.), Bildg. von Alloss. u. über Allofurfurakryls. 458. — β-Oxalkylbenzylmalonss. 458.
Liebermann (L.) und v. Bittó (B.), Nucleïns. 81. — Chemie der Hefezellen 824.
Liebmann (A.), siehe: Lellmann (E.).
Liebrecht, siehe: Heinz.
Liebreich (O.), Darst. der Kresole 522. — Chlorgehalt d. Adeps lanae 1090.
Liesegang (R. E.), Lichtempfindliche Farbstoffe 126. — Neue Fixiersalze 447. — Neue Entwickler für Eisenchloridbilder 535. — Chlorophyll 636. — Photochem. Graphik 663. — Lichtgerbung 793. — Theorie der chem. Entwicklung 884. — Lichtempfindliche Nickelsalze 884. — Rhodanammon, Sulfocarbamid und Thiosinamin 896. — Entwickler für Eisenoxalatbilder 982. — Entwickler für Bromsilbergelatine 983. — Nascierendes Silber 1074.
Lilienfeld (L.), Farbenreaktionen des Mucins 176. — Blutgerinnung 285. — Chemie der Leukocyten 285.
Liljenström (G.), Eine neue Methode, Alkaloide aus Extrakten abzuscheiden 236. — Unters. von narkotischen Extrakten nach van Ledden-Hulsebosch 522.
Liljensztern (B.) und Marchlewski (L.), Zers. d. salpetrigen Säure in Lösung von Salpeters. 7.
Limpricht (H.), Thiosulfoss. und Sulfoxyd 768.
v. d. Linde (H.) u. Hess (Ch.), W. mittels Zinnoxyd zu reinigen 806*.
Lindet (L.), Bildg. von Saccharose in der Keimung der Gerste 82.
Lindner (P.), Schizosaccharomyces Pombe 159. — Saccharomyces farinosus u. Saccharomyces Bailii 609.
Linebarger (C. E.), Eine Isotherme der Löslichkeit von Quecksilberchlorid und Natriumchlorid in Essigäther 857. — Benzoylhalogenamide 865. — Dissociationsspannungen 1043.
Lintner (C. J.), Erwiderung 464.
Lintner (C. J.) und Düll (G.), Abbau der Stärke 22.
Lippmann (E.), Ein isomeres Jodmethylbrucin 908.
v. Lippmann (E. O.), Kleinere Mitteilungen 322. — Herkunft u. Rolle d. pflanzlichen Aschenbestandteile 910.
Lipski (A.), Ablagerung u. Ausscheidung des Eisens aus dem tierischen Organismus 639.
Lissenko (K.) und Stepanow (A.), Alkalische Probe d. Naphtaprodd. 119.
List (O.), Indoxazengruppe 35.
Liveing (E. H.), Kohleelektroden 1000.
Liversidge (A.), Entstehung des moosförmigen Goldes 857. — Die spez. Gew. einiger Edelsteine 920. — Zustand des Goldes in Quarz- und Calcitgängen 923. — Krystallisation von Gold 951.
Lochtin (P.), Flammenschutzmittel 941.
Locke (J.), siehe: Jannasch (P.).
Lockhart (A. E.), siehe: Gattermann (L.).
Lockwood (H.), Asphaltiermischung 762.
Lockyer (J. N.), Spektrum von Eisenmeteoriten 654.
Lodin, Ursprung der Galmeilager 352.
Lösche (P.), siehe: Kühn (G.).
Lösner (H.), siehe: Michaelis (A.).
Lösstrand (G.), Vork. v. Apatit 358.
Loew (O.), Alkalische Reaktion bei der Assimilationsthätigkeit von Wasserpflanzen 510.
Löwenherz (R.), Gesättigte Lsgg. von Magnesiumchlorid 1106.
Loewy (A.), Methodik d. Bluttitration 174.
Loewy (E.), Verh. der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate 723.
Loewenstein (E.), siehe: Harries (C. D.).
Lohmann, Chlorhaltiges Wolfett 1091.
Loomis (E. H.), Best. von Gefrierpunktserniedrigungen 711.

Lossen (W.), Ein vermeintliches Mifsverständnis 24.
Lossen (W.), Behrend (P.) u. Schäfer (F.), Einw. v. Hydroxylamin u. Äthoxylamin auf Oxaläther 1048.
Louis (H.), Verbessertes Pyknometer 1105.
Lovén (J. M.), Affinitätsgröfsen einiger Derivv. von der Essigs. u. d. Propions. 1076.
Lovibond (J. W.), Kolorimetrische Analyse 1092.
Lovisato (D), Senarmontit 921.
Lucht (Ph.), siehe: Friedländer (P.).
Lücker (C.), siehe: Paal (C.).
Lüdtke (H.), Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen 139.
Luff (G.), siehe: Vogel (H.).
Lunge (G.), App. zur Beförderung der Einw. don Fll. auf Gase 123. — Die Columbische Weltausstellung in Chicago 260. 401. — Natriumsesquicarbonat 268. — Frasch's mechanischer Röstofen für Schwefelmetalle u. andere Zwecke 309. — Fabrikation v. Alkalichromaten 608. — Entschwefelung von übelriechendem Erdöl 610. — Wassergasfabrikation in New-York 663. — Schwefelsäurefabrikation in Amerika 748.
Lungwitz (E.), siehe: Schweitzer (H.).
Lunkewicz (M.), Bakteriologische Technik 330.
Lusk (G.), Glykogenbildg. nach Einführung verschiedener Zuckerarten 84.
Lutze (F.), siehe: Freund (M.).
Luxmoore (C. M.), siehe: Dunstan (W. R.).

Maassen (A.), Diagnose der asiatischen Cholera 967.
Mabery (Ch. F.), Wie Chemie am besten gelehrt wird 5. — Canadisches Schwefelpetroleum 794.
Mabery (Ch. F.) und Smith (A. W.), Schwefelverbb. im Ohiopetroleum 794.
Macadam (W. J.), Darst. von Gas aus Öl mit besonderer Beziehung auf den Peeblesprozefs 248.
Mac Coy (H. N.), siehe: Stone (W. E.).
Mac Culloch (N.), Best. von Thonerde, Kalk u. Magnesia in Eisenerzen etc. 395.
Mac Elroy (K. P.), Nachw. von Salicyls. 843. — Siehe: Bigelow (W. D.).
Mac Farlane (W.), siehe: Mills (E. J.).
Mac Farlane (W.) und Caldwell (P.), App. zur Gasanalyse 436.
Mac Gregor (J.), siehe: Frankland (P.).
Mac Ilhiney (P. C.), Unters. von Fetten und Harzen 1101.
Mac Ivor (R. W. E.) u. Cruickshank (A.), Darst. von blauem Ultramarin aus dem als grünes Ultramarin bekannten Prod. 891*.
Mac Killop, siehe: Pendlebury (W. H.).
Mac Leod (H.), Entwicklung von Chlor bei der Erhitzung eines Gemisches von Kaliumchlorat u. Mangansuperoxyd 576. 814.
Maggiora (A.), Analyse d. Käses 118.
Magnani (F.), Einw. von Chlorschwefel auf Acetylaceton 142.
Magnanini (G.), Natur des osmotischen Drucks 454. — Die Farbe der Ionen 710.
Magnanini (G.) und Bentivoglio (T.), Elektrische Leitfähigkeit der Salzlsgg. organ. Säuren bei Ggw. v. Bors. 135. — Einw. d. Essigsäureanhydrids auf Bernsteins. 1018.
Maguenne u. Taine, Dijodoform 220.
Mahon (R. W.), Einw. von Platin auf Eisenlsgg. 106. — Schlackencement 660.
Mailliau (E.), Analyse der Fette und Öle 440.
Malbot (H.) und (A.), Bildg. von Mannit im Wein 531. 663. 1128.
Malfatti (H.), Best. v. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff 655.
Maljean, Analyse der Sardinen 1008.
Malvoz (E.), Typhus 1061.
Manceau (A.), Organ. Stoffe bei Ggw. v. Calciumsulfat 516.
Manger (C.), Euparin 1092.
Mansfeld (M.), Best. des freien und des Albuminoidammoniaks im Trinkw. 225. — Fälschungen in Österreich-Ungarn 297. 479. — Anw. d. Zeifs'schen Butterrefraktometers zur Unters. d. Fette 528. — Salami 1087.
Manufacture-Lyonnaise, Neuere Farbstoffe 938.
Maquenne (L.), Nomenklatur der Harnstoffderivv. 74.
Marasse (S.), Darst. von Salicyls. 1070*.
Marcet (W.), Respiratorischer Gaswechsel beim Menschen während d. Muskelarbeit 511.
Marchal (E.), Bildg. des Ammoniaks im Boden durch Mikroorganismen 97.
Marchesini (G.), Einw. von Halogenketonen auf Thioharnstoff u. Ammoniumthiocarbamat 144. — Alkylamidothiazole und deren Isomeren 378.
Marchlewski (L.), Konst. der Glucose und Glucoside 325. — Siehe: Liljensztern (B.). — Siehe: Schunck (E.).
Marcusson (J.), Spaltungen in der Thiophenreihe 20.
Marek (G.), Abnahme des Zuckergehalts der Rüben während des Lagerns 310.
Markownikoff (M.), Darst. der Korks. 269.
Markownikoff (W.), Suberon 459. — Die isomeren Oktonaphtenss. 622. 683. — Ester der natürl. Naphtenss. 623.
Marsh (J. E.), Sulfat vom Oxamid 1023.

Marsh (J. E.) u. Gardner (J. A.), Phosphorderivv. des Camphens 469. — Camphenderivv. 1034.
Marshall (W.), Eine neue Anordnung eines Farbbades für Laboratoriumsverss. 247. 360.
Martel (E. A.), Temperatur in Höhlen 1123.
Martelli (D.), Zus. d. Asche der Olivenölkuchen 298.
Martens (A.), Ausstellung der Versuchsanstalt auf d. Weltausstellung zu Chicago 359.
Martin (E.), siehe: Kühn (G.).
Martina (G.), Zus. d. Gummiarten 822.
Martini (C.), siehe: Zuco (M.).
Martz (E.), siehe: Häussermann (C.).
Mason (A. T.) und Winder (G.), Einw. v. Benzylamin auf Phenacylbromid 78. 424. — Einw. v. Benzylamin auf Chloressigsäureäthyläther 550. 767. — Kondensationsprodukte aus Benzylamin und aromatischen Aldehyden 550. 767.
Massol (G.), Thermische Unterss. über organ. Säuren 406.
Masson, siehe: Balland.
Mateescu (M.), siehe: Lagodzinski (K.).
Mathias (E.), Die kritischen Drucke in den homologen Reihen der organischen Chemie 454.
Matignon, siehe: Berthelot.
Matthews (R.) u. Road (J.), Darst. von Bleiweifs 616*.
Maumené (E.), Barytbrechweinstein 138. — Pyrolyse organischer Säuren 580. — Mellithsäure 625. — Die Säure S_4O_7 667.
Maupy (L.), Ricinusöl im Copaivabalsam u. im Crotonöl 929.
Maurat, siehe: Gilbert (L.).
Mauro (F.), Thalliumfluoroxymolybdate 456.
Mauthner (J.) u. Suida (W.), Cholesterin 911.
Mayer (A.), Best. d. Schmelzpunktes von Butter 234.
Medicus (L.) u. Fresenius (W.), Künstl. Färbung d. Liköre 883.
Meineke (C.), Jodstärkereaktion 525.
Meillère (G.), Best. d. unl. und festen Fettss. 443. — Analyse d. Milch 606. — Best. d. Chloride in organ. Stoffen 1164.
Mendelsohn (M.), Zerlegbarkeit d. Nitrite durch Hydroxylamin 214.
Mendoza (A.), Vork. d. Kommabacillus in d. Gewässern 162.
Menegazzi (G. P.), Verh. d. Strychnins bei d. Vitalischen Rk. 397. — Spektroskopische Beobachtungen am Blute 431. — Siehe: Spica (P.).
Menicanti (G.) u. Prausnitz (W.), Verhalten verschiedener Brotarten im menschlichen Organismus 593.
Menozzi (A.), siehe: Körner.
Menozzi (A.) u. Appiani (G.), Derivv. d. Glutamins. 463. — Inaktive Glutamins. 674.
Merck (E.), Darst. von p-Brom-o-oxybenzoës. 61*. — Guajakol 466. — Oxyphenylurethane 468. — Eurybin 470. — Ephedrin 470. — Darst. d. Benzoylverbb. d. p-Oxyphenylurethane od. deren Äther 1071*.
v. Mering (J.), Antipyretica 216.
Merling (G.), Dihydroresorcin 436. — Siehe: Jacobi (W.).
Merz (V.) u. Paschkowezky (S.), Eine neue Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine 26.
Meschoirer (J.), Ammoniumverbb. der sogen. Phosphor- u. Arsenmolybdäne 734.
Meslans (M.), Ätherifikationsgeschwindigkeit d. Fluorwasserstoffs. 136. — Organ. Fluorverbb. d. Fettreihe 580.
Mester (B.), Magensaft u. Darmfisteln 72.
Metzner (R.), siehe: Ditte (A.).
Meunier (S.), Zus. d. Muttergesteins des Platins 564. — Künstl. Darstellung der Erosionstrichter in Kalksteinen 924. — Schlammmuren 1124. — Ritzungen an Geröllen u. Felsen 1124.
Meyer (F.), Wertbest. d. Zinkstaubes 1061.
Meyer (H.), Derivv. d. Pikolins. 1054. — Siehe: Harnack (E.). — Siehe: Herzig (J.).
Meyer (L.), Elektrolyse d. Salze 947.
Meyer jun. (L.) u. Stein (O.), Zerlegung d. Phenyldibrombutters. 897.
Meyer (V.), Grundzüge der Stereochemie 540. 569. — Ein seltsames Gesetz bei d. Esterbildung 625. — Siehe: Altschul (M.). — Siehe: Hartmann (Ch.).
Meyer (V.) u. Münch (A.), Ermittelung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische 134.
Meyer V.) und Riddle (W.), Schmelzpunktsbest. bei Glühhitze 852.
Michael (A.), Addition v. Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäther an d. Äthern ungesättigter Säuren 373. — Ringbildung bei organ. stickstoffhaltigen Verbb. 377.
Michaelis (A.), Aromatische Borverbb. 562.
Michaelis (A.) und v. Gimborn (H.), Betaïn u. Cholin des Triphenylphosphins 505.
Michaelis (A.) u. Lösner (H.), Nitrierte Phenylarsenverbb. 504.
Michaelis (A.) u. Schröter (G.), Phosphazobenzolchlorid 682.
Michaelis (A.) u. Schulze (G.), Die o-Oxychlorphosphine d. aromatischen Amine 424.
Mielcke (P.), siehe: Kühn (G.).
Miers (H. A.), Quarzkrystalle 182.
Mijers (J.), Affinitätsgrad einiger natürl. mineralischer Basen 546.
Millar (J. H.), siehe: Tilden (W. A.).

Miller (W.) u. **Hofer** (J.), Elektrolyse
miger substituierter organ. SS. 727.
Miller (W.) u. **Rohde** (G.), Kochenille-
arbstoff 46. — Cinchonin 1056.
Ils (Ch.), Struktur v. Azobenzol 466.
Ils (E. J.) u **Macfarlane** (W.), Oxy-
ation v. Anilin 937.
Ils (W.), Gewinnung v. Seife u. Lanolin
us Wollfett 191*.
lojković (D.), Wassergehalt d. Calcium-
alze v. Bernsteins. u. Methyläthylessigs.
119.
nguin, Derivv. d. Cyancamphers u. d.
Camphocarbonsäureäthers 37. — Siehe:
Haller (A.).
rus (C.), Gasentwicklungsapp. 706. —
Toluolthermometer 706.
tchell (C. A.), Wasser vom Zem-Zem-
Brunnen 353.
trakev (C.), Düngungsversuche mit
schwefelsaurem Ammoniak zu Hafer
560.
itscherlich (A.), Erzeugung von Gerb-
materialien, Klebstoff u. anderen Stoffen
durch Osmose d. Sulfitzellstofflaugen 805*.
— Darstellung eines Klebe-, Binde- u.
Eindickungsmittels aus Zellstoffablaugen
805*.
ittelmeier (H.), siehe: **Scheibler** (C.).
öhlau (R.), Konst. d. β-Naphtolcarbons.,
F. 216°, 275.
öller (G.), Molekulargewicht der Per-
sulfate u. Permolybdate 314. — Siehe:
Jahn (H.).
örner (C.Th.), Mukoidsubstanz i. Hühner-
eiweifs 57. — Eine im Hühnereiweifs
vorkommende Mucinsubstanz 288.
örner (K. A. H.), Reduzierende Substanz
aus d. Globulin d. Blutserums 333.
öslinger, siehe: **Halenke**.
ohr (G.), siehe: **Kühn** (G.).
oissan (H.), Graphit 268. — Neuer elek-
trischer Ofen 132. — Darst. d. Diamanten
652. — Calciumcarbid 719. — Spez. Ge-
wicht der geschmolzenen Magnesia 720.
— Borkohlenstoff 815. — Barium- und
Strontiumcarbid 856.
e Molinari, Fälschungen in Belgien 92.
ond (L.), Gewinnung von Ammoniak,
Chlor u. Chlorwasserstoff aus Ammonium-
chlorid 615*.
onnet (P.) u. **Barbier** (Ph.), Eine neue
Quelle für d. Rhodinol 326.
onnier (D.) u. **Auriol** (H.), Mafsana-
lytische Best. d. Salpeters. 1095.
ontemartini (C.), Dimorphismus des
Kaliumfluorborats 1047.
Monten, siehe: **Eckenberg**.
Montgomerie (J. C.), Extraktion von
Gold u. Silber 190*.
Moore (B.), Geschwindigkeit d. Krystalli-
sation aus überkalteten Fll. 135.
Moore (Th.), Oxydation v. Kobaltokalium-
cyanid 196. — Einw. von Reduktions-
mitteln auf Nickelkaliumcyanid 196.
Morgen (A.), Anw. d. Kalisalze 691*.
Mori (Y.), siehe: **Kellner** (O.).
Morpurgo (G.), Rkk.. welche d. Sesamöl
charakterisieren 112.
Morrell (R. S.), siehe: **Ruhemann** (S.).
— Siehe: **Fischer** (E.).
Morris (J.), Darst. von Krystallen oder
krystallinischen Massen 616*.
Morse (F. W.), Trockenschrank zum
Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100°
449. — Düngungsverss. in Gefäfsen mit
Eisen- u. Thonerdephosphat 837.
Moye (A.), siehe: **Kühn** (G.).
Mühlhäuser (O.), Carborundum 7. —
Düngerindustrie auf der Columbischen
Weltausstellung 96.
Müller & Dubois, Darst. v. Tetrachlor-
kohlenstoff 805*.
Müller (F.), siehe: **Fischer** (E.).
Müller (J.), siehe: **Bamberger** (E.).
Müller (J. A.), Best. d. Mannits 1099.
Müller (J. C.), Darst. einer nicht nach-
klebenden Anstrichmasse 983*.
Müller (P. Th.), Molekulargewicht des
Eisenchlorids 820. — Derivv. d. Cyan-
essigesters 822. — Multirotation der
Zuckerarten 990.
Münch (A.), siehe: **Meyer** (V.).
Müntz (A.), siehe: **Chatin** (A.).
Münzer (E.), Harnstoffbildende Funktion
d. Leber 640.
Munk (J.), Best. d. Eiweifs- u. Extraktiv-
stoffe in d. Kuh- u. Frauenmilch 234. —
Stoffverbrauch 777.
Murga (L.), Fälschungen in Spanien 648.
917.
Murray (T. S.), siehe: **Japp** (R.).
Muspratt (M.), Best. v. Kadmium 928.
Musset (F.), Spontaner Übergang des
Pilzzuckers in Stärke 73. — Anw. des
Schwefelkohlenstoffes in d. Analyse 224.
— Prüfung d. Olivenöles auf Sesamöl 113.
Muth (E.), Harzleimung d. Papieres 252.
— Farbenänderung des aus Sulfitstoff
hergestellten Papieres auf d. Lager 799.
Mylius (F.) u. **Fromm** (O.), Abscheidung
d. Metalle aus verd. Lsgg. 717.

Nagaoka (M.), siehe: **Kellner** (O.).
Nagayo (S.), Einw. d. kaustischen Alkalien
auf d. Pepsinferment 83.
Naschold (W.), siehe: **Häussermann** (C.).
Nasini (R.), Molekularrefraktion 451. —
Kritischer Koeffizient u. seine Beziehung
zur Formel $\frac{n-1}{d}$ 945.
Nasini (R.) u. **Anderlini** (F.), Brechungs-
vermögen d. Carbonylverbb. 665.
Nasini (R.) u. **Carrara** (G.), Brechungs-
vermögen d. Sauerstoffs, Schwefels und

Stickstoffs in heterocyklischen Kernen 1080.
Natanson (L.), Kinetische Bedeutung d. Dissipationsfunktion 1045.
Nathanson (F.), Umlagerungen v. Phtalidderivv. in Abkömmlinge d. α-γ-Diketohydrindens 37.
Natterer (K.), Chem. Unterss. im östl. Mittelmeere 188.
Naylor (W.), Abwässerbehandlung 1086.
Neesen (F.), Aluminium mit anderen Metallen zu überziehen 883.
Neisser (M.), Ein neuer Wasservibrio 166.
Nencki (M. W.), Anw. des Teers in der Desinfektionspraxis 87.
Nencki (M. W.) u. Sieber (N.), Zus. d. russischen Nadelholzteers 228.
Nernst (W.), Dielektrizitätskonstante u. chemisches Gleichgewicht 1043. — Erwiderung 1043.
Nettleton (J. A.), Blume d. Whisky 1128.
Neubert (O.), siehe: Kühn (G.).
Neuburger (A.), Synthese des 3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins 207.
Neudörfer (J.), siehe: Strohmer (F.).
Neumann (A.), siehe: Kossel (A.).
Neumann (G.), Nachw. d. Aluminiums im quantitativen Gang 698.
Neumann (J.), Aschengehalt der Milch 101. — Assimilation anorgan. Nährstoffe in Tierkörper 561. — Einfl. d. phosphorsauren u. kohlensauren Kalkes auf der Körpergewichtszunahme 1118.
Neumann (O.), siehe: Zincke (Th.).
Neumann u. Streintz, Verh. d. Wasserstoffes zu Metallen 10.
Neumeister (R.), Somatosen- und Albumosenpräparate 214. — Somatosen 214. — Bedeutung eines eiweifslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen 828.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
Ney (E.), siehe: Jacobson (P.).
Nibelius (A. W.), Wasserbad 129.
Nickel (E.), Nachw. v. Mineralss. 114. — Graphochemisches Rechnen 369. 757. — Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 524. — Neue Farbenreaktion d. Iridols 928.
Nicola (F.), Derivate d. Phenokolls, p-Amidophenetols u. Anisidins 418.
Niebel (W.), Verfälschung d. Caviars 1090.
Niemann (F.), Abspaltung v. Kohlens., Merkaptan u. Schwefelwasserstoff beim Kochen einiger animalischen u. vegetabilischen Nahrungsmitteln 90. — Die Menge flüchtiger Schwefelverbb. in den festen Ausscheidungen 161. — Siehe: Jeserich (P.).
Niemilowicz (L.), α-Epichlorhydrinpiperidinverbb. 908.
Niess (F.), siehe: Jürgensen (R.)
Niethammer (F.), s.: Haeussermann (C.).
Nietzki (R.), Darst. beizenfärbender Thioninfarbstoffe 1167*.
Nietzki (R.) u. Prinz (N.), Azimide [illegible]
Nihoul (E.), Best. v. Eisen in Erzen auf jodometrischem Wege 108.
Nilson (L. F.), siehe: Kellgren (A. G.).
Nisius (J.), Trockensubstanz in d. Milch [illegible]
Nölting (E.), Chemie d. Naphtaline [illegible] — Abrastol 934.
Nördlinger (H.), Kresolum purum liquefactum und Trikresol 343. — Speisesalz 519. — Anw. von Kresollsgg. [illegible] — Wahrnehmung von fäkalischen Verunreinigungen des Trinkwassers [illegible] — Kresollsgg. 835.
Noguès (A. F.), Eruption des Vulkans Calbuco 565.
v. Noorden und Zuntz (N.), Einw. des Chinins auf d. Stoffwechsel d. Menschen 1161.
v. Noorden u. Belgardt (K.), Kalkstoffwechsel 1005.
Nordenskjöld (G.), Mineralien v. Drusenort 350.
Nordenström (G.), Allanit 351.
v. Norwall (F. K.), siehe: Skraup (Z. H.).
Nourrisson (C.), Das Minimum d. elektromotorischen Kraft, die zur Elektrolyse gelöster Alkalisalze nötig ist 450.
Novi (I.), Best. d. beweglichen Blutsauerstoffes 1010. — Siehe: Albertoni (P.).
Noyes (A. A.), Wasserstoffionabspaltung bei d. sauren Kaliumtartrat 990.
Noyes (A. A.) u. Clement (A. A.), Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Ggw. anderer Salze 989.
Noyes (W. A.), Nitrite einiger Amine [illegible] — Nachw. v. Strychnin 699. — Camphers. 906.

Obermayer (F.), Färben tierischer Fasern 887*.
Obermayer (F.) u. Kerry (R.), Eiweifsfäulnis 825.
Och (O.), Milchsekretion d. Rindes [illegible]
Oddo (G.), m-Phenylendiessigs. [illegible] — Neue Reihe v. Prodd. d. Camphergruppe 37. — Apparat für Sublimationen [illegible]
Oechsner de Coninck, Ptomaïne [illegible] — Isomerie der Nitrobenzoëss. [illegible]
Oehler (K.), Darst. d. Amidophenolsulfos. 367*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen aus gemischten Kongofarbstoffen 367*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Amidophenolsulfos. 367*. — Darst. v. beizenfärbenden Monoazofarbstoffen aus diazotierter Amidophenolsulfos. 368*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfos. [illegible] — Erzeugung v. Ätzweifs u. Ätzfarben auf anilinschwarzem Grund 487*. — Darst. v. α-Naphtylaminsulfoss. 703*. — Darst. von Amidophenol- und Amidokresolsulfos. 1167*.

Oehmichen (R.), Edelmetallverluste während des Abtreibens in verschieden hohen Temperaturen 244.
Oettel (F.), Elektrolyse d. Alkalichloride 404. — Anleitung zu elektrotechnischen Verss. [566].
Offenhauer (P.), siehe: Stohmann (F.).
Offret (A.) u. Gonnard (F.), Axinit v. Oisans 188.
Okulitsch (J.), Spez. Gewichtsbest. geronnener Milch 645.
Oliveri (V.), siehe: Paternò (E.).
Oliveri (V.) u. Spica (M.), Düngungsverss. 300.
Oliviero, Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe d. Baldrianöls 327.
Opocher, siehe: Pasqualis.
Orlow (N.), Chelidonium majus 222.
Orndorff (W. R.) u. White (J.), Acetaldehyd, Paraldehyd u. Metaldehyd 491.
Osborne (Th. B.), Die Proteïnkörper d. Leinsamens 828.
Osmond (F.), Nickeleisenlegierungen 721. — Polieren als Mittel zum Studium d. Struktur d. Metalle 950.
Ost (H.), Kohlenstoffhaltige Arzneimittel 651. 1063.
Ostrogovich (A.), siehe: Schiff (H.).
Ostwald (W.), Chem. Energie 4. — Hand- u. Hilfsbuch [568]. — Lehrbuch d. allgemeinen Chemie [700].
Otto (M.), Apparat für fraktionierte Dest. 709.
Otto (R.), Aufnahme u. Speicherung von Kupfer durch d. Pflanzenwurzel 174. — Stereoisomere α-Methyl-β-chlorkrotonss. 889. — Freiwillige Bildung von Brenztraubens. in einer wss. Lsg. v. Weins. 890. — Krystallform d. Kaliumisocyanats 895. — Verh. d. Schwefelwasserstoffes gegen Sulfoverbb. 1027.

P., Der Gooch'sche oder Filtriertiegel 1163.
Paal (C.), Chinazolinsynthesen 205. — Einw. von Phenyl-i-cyanat auf organ. Aminoss. 998.
Paal (C.) u. Lücker (C.), Derivate des 2(n)-Phenylindazols 422.
Paal (C.) u. Senninger (H.), Derivate d. Amidobenzylalkohols 1028.
Paal (C.) und Weil (J.), Chinazolinreihe 425.
Paderi (C.), Das vermeintliche glykogene u. glykolytische Vermögen d. Blutes, d. Nieren, d. Milz u. d. Pankreas 510.
Pässler (J.), Gerbt Tannin die tierische Haut? 802.
Palladino (P.), Neues Alkaloid im Kaffee 1155.
Panics (L.), Darst. v. Pentadecylalkohol aus Palmitins. 672.
Parker (E. T.), Diaphragmen für elektrolytische Prozesse 1039*.
Parker (E. T.) und Robinson (A. E.), Anw. d. Chloride v. Natrium u. Kalium 1040*.
Parr (E.), siehe: Sahlström (C. A.).
Partheil (A.), Cytisin u. Ulexin 1155.
Pasche (F.), siehe: Kühn (G.).
Paschkowesky (S.), siehe: Merz (V.).
Pasqualini (A.) u. Sintoni (A.), Kulturverss. mit Kartoffeln 300. — Anbauverss. v. Mais mit Schminkbohnen u. v. Trifolium pratense nach Weizen 837.
Pasqualis u. Opocher, Salpetrige Säure als Choleragift 516.
Passerini (N.), Gehalt d. Regenwassers an Chlor 316.
Passy (J.), Geruch d. Benzoës. 679.
Paternò (E.) u. Crosa (F.), Neue Substanz aus den Flechten 1157.
Paternò (E.) u. Oliveri (V.), Polymeres Epichlorhydrin 1021.
Paterson (R. O.), Darst. v. Leuchtgas 703*.
Paton (D. N.), Zuckerbildung in d. Leber 911.
Patterson (E. J.), siehe: Hermite (E.).
Pawiński (J.), Diuretin 514.
Paxton (H. D.), Best. des Glycerins im Wein 1166.
Payne (H. L.), Berichtigung 694.
Pease (F. N.), siehe: Dudley (C. B.).
Péchard (E.), Komplexe Säuren des Mo mit Ti u. Zr 140. — Verbb. d. Molybdänoxyds u. -disulfids mit alkal. Cyaniden 952.
v. Pechmann (H.), Konst. d. Acetessigesters 762. — Bildungsweisen der Formazylnerbb. 585.
v. Pechmann (H.) u. Frobenius (L.), Aromatische Diazoverbb. u. Nitrosamine 770. — p-Nitrodiazobenzol 770. — Aromatische Disdiazoverbb. 771. — Einw. v. Ammoniak auf Diazobenzol 901.
v. Pechmann (H.) u. Runge (P.), Oxydation d. Formazylverbb. 585.
v. Pechmann (H.) u. Vanino (L.), Einw. v. Diazobenzol auf Acetondicarbons. 506.
Peckham (S. F.), Petroleum u. Asphaltpflaster 794.
Pélabon (H.), Verb. v. Wasserstoff und Selen in einem ungleich erwärmten Raume 406.
Pellizzari (G.) u. Cuneo (G.), Guanidin 1025.
Pemberton jun. (H.), Best. d. Phosphors. 105. 927.
Pendlebury (W. H.) und Mrs. Mac Killop, Einw. v. Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat 187.
Penfield (S. L.) u. Pratt (J. H.), Staurolith 921.
Penzoldt, Menschliche Magenverdauung 59.
Peratoner (A.) und Finocchiaro (F.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Phenole 1081.

Péré (A.), Bildung v. isomeren Milchss. durch Mikroben 411.
Perkin (A. G.), siehe: Hummel (J. J.).
Perkin (W. H.), Magnetische Drehung v. Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln 260. 451. — Magnetische Drehungen v. Derivaten von Fettsäuren 1110.
Perkin jun. (W. H.), Hexamethylendibromid 466. — Derivate des Tetramethylens 1023. — Siehe: Crossley (A. W.). — Siehe: Goodwin (W.). — Siehe: Haworth (E.).
Perkin jun. (W. H.) und Révay (E.), Synthese v. Inden, Hydrinden u. deren Derivaten 552.
Perl (J.), Best. d. Terpentinöls im Alkohol 356.
Pernossi (L.), siehe: Fermi (C.).
Perrin (E.), Elementaranalyse sehr flüchtiger Körper 1163.
Perrey (A.), siehe: Hautefeuille (P.).
Persio (G.), siehe: Curatolo (A.).
Pesci (L.), Organ. Quecksilberverbb. 501. — Konstitution d. Merkuriphenylamins 501.
Petermann (A.), Bericht über Fälschungen im Jahre 1893. 93.
Peters (J.), Polarisationsvorrichtungen 706.
Petersen u. Hessenland, Bekämpfung des Duwock 51.
Petit (A.) u. Polonovsky (M.), Tropeïne 157. — Eserin 209. — Chloralose 651.
Petit (P.), Einfl. d. Eisens auf d. Vegetation d. Gerste 333.
Petrzilka (H.), Wechselhahn für App. zur Gasanalyse 875. — Schutzkapseln für Platinschalen 986.
Pfanne (H.), Darst. von Firnis mittels Elektrizität 805*.
Pfeffer (W.), Entleerung d. Reservestoffe aus Samen 51.
Pfeiffer (O.), Färben v. Messing 128.
Pfeiffer (R.) u. Issaeff, Spezifizität d. Choleraimmunisierung 1084.
Pfister (R.), Öliefernde Kompositenfrüchte 1116. — Buchnufskuchen 1117. Wallnufskuchen 1117.
Pfleger (J.) u. Krauth (W.), Darst. v. Pyrazolonderivaten 61*.
Pflüger (E.), Analyse d. Glykogens nach Gulewitsch 56.
Pfuhl (A.), Wirkung d. Saprols 88.
Phelps, Düngungsverss. 346. — Fütterungsverss. mit Milchkühen 1121. — Siehe: Woods.
Philip, siehe: Hundeshagen.
Philip (M.), Technische Anw. d. Elektrizität in der organ. Chemie 880.
Philips (A.), Amidopyridincarbonsäuren 907.
Phillips (F. C.), Oxydation und chem. Eigenschaften von Gasen 852. 946.
Phillips (H. J.), Entfernung v. Schwefel und Phosphor aus Eisen u. Stahl 664*.
Phipson (T. L.), Wachstum in einer sauerstofffreien Atmosphäre 82. — Natur d. Stickstoffs 1073.
Piatkowski (M.), Best. kleinerer Zuckermengen 357.
Piccinini (A.), Organ. Quecksilberverbb. 502.
Piccinini (A.), siehe: Gibertini (D.).
Pick (A.), Cholera- und Typhusbakterien 165.
Pick (S.), Die Alkalien [885].
Pickering (S. U.), Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlsgg. 135. 540. — Die Knicke der Hydrattheorie 540. — Prüfung einiger neuerer Gefrierpunktsbest. 547. — Die Dichten v. Lsgg. von Kalium- und Natriumhydrat 853. — Zuckerverbb. d. Aluminiums, Eisens od. Chroms als Beizmittel 487*.
Piefke (C.), Sandfilter 782.
Piloty (O.), Quantitative Analysen durch Elektrolyse 480.
Pinner (A.), Einw. von Hydrazin auf Imidoäther 999. — Nikotin 1037.
Pinner (J.) und Pistor (G.), Einw. von Aldehyden auf Nitrosokörper 735.
Pirsson (L. V.), Geologie und Petrographie d. Insel Conanicut 188.
Pistor (G.), siehe: Pinnow (J.).
Pizzi (A.), Chem. Unters. d. Butterfettes 142.
Pizzigoni (A.), siehe: Cuboni (G.).
Platner (W.) und Behrend (R.), Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl 1058.
Platten (F.), Best. des Arseniks im Kupfer 1097.
Plaut (H. C.), Einfluſs von Milch und Wohnung auf d. Gedeihen d. Ziehkinder 178.
Plimpton (R. T.), siehe: Travers (M.).
v. Podewils (A.), Gehalt d. Fäkalien an Pflanzennährstoffen 693.
Pohl (J.), Fischgift 1061.
Poleck (Ph.), Natriumsuperoxyd 1047.
Polenske (E.), Pökeln von Fleisch 1087.
Pollacci (E.), Wasserstoffabgabe der Pflanzen 690.
Pollet, Lacombe und Lescoeur, Vergiftung des Viehes durch Rapskuchen 301.
Polonowsky (M.), siehe: Petit (A.).
Pond (G. G.), App. zur raschen Best. v. brennbaren Gasen 840.
Ponzio (G.), siehe: Fileti (M.).
Popoff (P. M.), Einw. von eiweiſsverdauenden Fermenten auf die Nucleïnstoffe 289.
Portes (L.) und Prunier (G.), Calciumglycerinphosphat 1065.
Posner (Th.), siehe: Gabriel (S.).

v. Post (H.), Entstehung d. Gellivaraerze 350.
Poulenc (C.), Lithiumfluorid 315. — Unterss. über wasserfreie u. krystallisierte Fluoride 994.
Pratt (J. H.), siehe: Penfield (S. L.).
Prausnitz (W.), Ein neues Wägeschiffchen 131. — Zusatz zu vorstehender Arbeit 594. — Siehe: Menicanti (G.).
Preininger (V.), Anw. d. Codeïns 216.
Prescott (A. B.), Fortschritte in d. analytischen Chemie 103.
Přibram (R.), Drehungsvermögen weinsaurer Salze 269.
Prinsen, siehe: Geerligs.
Prinz (N.), siehe: Nietzki (R.).
Prior (E.) und Wiegmann (A.), Die im Karamelmalze enthaltenen Umwandlungsprodd. d. Stärke 532.
Procter (H. R.), Nachw. von Gerbmaterialien 1013.
Prunet (A.), Einfluſs der Verteilung des Düngers 835.
Prunier (G.), siehe: Portes (L.).
Prunier (L.), Best. kleiner Mengen von Methyl- und Äthylalkohol 975.
Pulvermacher (G.), Abkömmlinge des Thiosemicarbazids 149. 736.
Purgotti (A.), Einw. von Pikrylchlorid auf Hydrazid 823.
Pusch (M.), Isobernsteins. und Isoäpfelsäure 1144.

Raab (E.), siehe: Kühn (G.).
Raikow (P. N.), Fällungsmethoden 875.
Ramsay (W.), siehe: Aston (E.).
Ransom (J. H.), siehe: Smith (A.).
Raoult (F. M.), Dichten gesättigter Dämpfe 754.
Rasmussen (C. F.), Wetterfeste u. säurebeständige Anstrichfarbe 983*.
v. Raumer (E.), Veränderungen im Gehalte an flüchtigen Fettss. beim Ranzigwerden des Butterfettes 118. — Siehe: Hilger (A.).
Rawson (Ch.) und Smithson (Ch.), Behandlung und Nutzbarmachung von städtischem Abfall 340.
Rayleigh, Die Dichten von O, H und N 716. — Dichte des N 1139.
Read, Holliday & Sons, Limited, und Elbel (K. B.), Darst. von Azofarbstoffen 191*.
Read (A. A.), Das Verh. d. beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen 717. 853.
Rebufatt (O.), Analysen von Puzzolanerde 750.
de Rechter und Legros, Desinfektion durch Schwefeldioxyd 827.
Reich (E.), Butterschmelzprobe 235.
Reich (J. A.), Darst. von Alkalisilikat 1104*.
Reichard (C.), Einw. des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze 1046.
Reichert (E. T.), Physiologische Wrkg. von Brucin u. Strychnin 290. — Siehe: Gibbs (W.).
Reimer, siehe: Haarmann.
Reinhardt (O.), siehe: Friedländer (P.).
Reinitzer (F.), Ermüdungsstoffe der Pflanze 333.
Reinsch (P. F.), Rieselgerbung 941.
Reissert (A.), Oktohydro-1,8-naphtyridin 1001.
Reitzenstein (F.), siehe: Wislicenus (W.).
Remsen (J.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäuresulfimid 28.
Répin, Sterilisation von Catgut 1060.
Reszler (J.), Fälschung von Futtermitteln 92.
Retgers (J. W.), Krystalline Schiefer 352. — Isomorphismus 918.
Retter (A.), Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd 579.
Reuter (B.), siehe: Knorr (L.).
Révay (E.), siehe: Perkin jun. (W. H.).
Reverdin (F.), Neuere Farbstoffe 938.
Reychler (A.), Ylang-Ylangöl 1083.
de Rey-Pailhade (J.), Chem. Eigenschaften eines alkohol. Bierhefeextraktes 472.
Richards (E. H.), Kohlendioxyd als Maſs für die Wirksamkeit der Ventilation 178.
Richards (Th. W.), Atomgewicht v. Barium 719. 819. 950.
Richards (Th. W.) und Rogers (E. F.), Okklusion v. Gasen durch Metalloxyde 267.
Richards (Th. W.) und Shaw (H. G.), Cupriammoniumdoppelsalze 198. 410.
Richardson (A.), Einw. des Lichtes auf Oxalss. 1144.
Richardson (J. C.), Umwandlung von Kupfer in Kupferoxyd 702*.
Richardson (T. W.), Bestimmung d. Seide 240.
Richet (Ch.), siehe: Chassevant (A.). — Siehe: Hanriot (M.).
Richmond (H. D.), Analyse v. Molkereiprodd. 233. — Nähere Zus. der Butter 357. — Häufig vernachlässigte Analysenfehler 1092. — Best. d. Konzentration v. Schwefels. 1139.
Richmond (H. D.) u. Boseley (L. K.), Milchfettbest. 843.
Richter (M. M.), Lehre von der Wellenberuhigung [701].
Riddle (W.), siehe: Meyer (V.).
Riedel (J. D.), Darst. von Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden enthalten 365*. — Darst. v. p-Phenetolcarbamid 807*. 1071*.

Riegler (E.), Best. d. Harnstoffs 399.
Ries (H.), Carburation d. Leuchtgases mit Benzol 795.
Ripley (R.), Darst. v. Bleischwarz 1039*.
Ripper (M.), Best. des Eisengehaltes in Pflanzen- und Tieraschen 528.
Ritter (A.), Eiweifsbedarf d. Menschen 592.
Road (J.), siehe: Matthews (R.).
Robert und Siegel, Die toxischen Bestandteile v. Jatropha Curcas u. Croton Tiglium 224.
Roberts (J. P.) u. Watson, Fütterungsverss. mit Lämmern u. Schweinen 1121.
Roberts (J. P.) und Wing (H. H.), Erfolg der Körnerfütterung an Milchkühe 102.
Robertson (A.) und Van Italie (L.), Ermittelung von Petroleum bei vermutlicher Brandstiftung 748. — Alkoh. oder saure Gärung 825.
Robertson (S.), β-Naphtolcarbons. 81.
Robineau und Rollin, Kohlenstofftetrajodid, -bromid und -chlorid 1140.
Robinson (A. E.), siehe: Parker (T.).
Robitschek (W.), Pepton 780.
Rochard, Fälschungen d. Weine 341. — — Bier u. Cider 342.
Rodger (J. W.), siehe: Thorpe (T. E.).
Röhmann (F.), Isomaltose 321. — Säurebildung im Muskel bei d. Totenstarre 595.
Röhmann (F.) u. Bial (M.), Einflufs d. Lymphagoga auf die diastatische Wrkg. d. Lymphe 84.
Röfsler (O.), Eiweifsbest. 976.
Rogers (E. F.), siehe: Richards (Th. W.).
Rhode (G.), siehe: v. Miller (W.).
du Roi, Wassergehalt d. Butter 645.
Rollin, siehe: Robineau.
Roloff (M.), Photochem. Wrkg. in Lagg. 756.
Roos (A.), siehe: Krafft (F.).
Roosen (P.), siehe: Claisen (L.).
Rosenfeld (M.), Einw. von Natrium auf W. 193. — Vorlesungsverss. 760.
Rosenstein (W.), siehe: Freund (M.).
Rosenstiehl (A.), Konst. d. Fuchsine 77. — Natur d. Kräfte, welche in d. Färberei zur Wrkg. kommen 533. — Gefärbte u. ungefärbte Verbb. d. zwei- od. dreifach phenylierten Methans 731. — Blaufärbung des Leukoauramins durch SS. 901. — Konst. d. Triphenylmethanfarbstoffe 1031.
Rossel (A.), Darst. v. Phosphor 61*. 668.
Rossel (A.) und Frank (L.), Darst. von Phosphor 407. — Zers. v. Natriumdioxyd durch Aluminium 408.
Roster (G.), Leitungsw. v. Florenz 476.
Rota (G.), Unters. künstlicher Farbstoffe 356.
v. Rothenburg (R.), Pyrazolidon 270. — Succinylobernsteinester und Hydrazinhydrat 627. — Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril 767. — Säureimide u. Hydrazinhydrat 767. — Pyrazolonreaktionen 892. — Pyrazolone aus Phenylpropiols. 892. — (5)-Phenylpyrazolin 893. — Pyrazolonderivv. aus Dehydracets. u. Cumalins. 893. — Isomere (n)-Phenylpyrazolone 894. 1024. — 5-Methylpyrazol 955. — Nomenklatur d. Pyrazolone 955. — (3.5)-Dimethylpyrazol 1024. — Pyrazolon aus β-Aldoximessigsäure 1024. — Cyanacetophenon 1028.
Rotten (M. M.), Färben von Textilstoffen jeder Art in d. Indigoküpe 127*.
Rousset (L.), p-Dimethylamidobenzylalkohol 896. — p-Amidoacetophenon u. p-Amidophenyläthylalkohol 899. — Siehe: Bouveault (L.).
Rouvier (E. G.), Fixierung v. Jod durch Stärke 895.
Rovighi (A.), Einfl. einiger Antipyretika u. Antiseptika auf d. Ausscheidung der Ätherschwefelss. im Harn 511.
Rubner (M.), Vork. v. Merkaptan 90.
Rudolf (F.), Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Pikramins. 34.
Rudolph (W.), Quercitrin 50.
Rüdel (G.), Resorption u. Ausscheidung des Kalkes 83. — Resorption und Ausscheidung von Kalksalzen bei rhachitischen Kindern 84.
Rürup (L.), Volumetrische Schwefelsäurebest. 601.
Ruhemann (S.) und Allhusen (F. E.), Bildg. v. Pyrrolderivv. aus Akonits. 143. 464. — Umwandlung d. Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbons. 632.
Ruhemann (S.) u. Morrell (R. S.), Konst. d. Phenylpyrazolone 1024.
Ruizand (L.), Einw. des Natriumsuperoxyds auf d. Farbstoffe d. Weines 354. — Best. d. Eiweifses 1100.
Runge (P.), siehe: v. Pechmann (H.).
Runschke (G.), siehe: Fischer (B.).
Rupe (H.), Ureïde von α-Ketonalkoholen 674.
Rupp (G.), Unters. v. Nahrungsmitteln 885.
Ruppel (W. G.), Protagon 1003. — Fette d. Frauenmilch 1003.
Ruspaggiari (G.), Organ. Quecksilberverbb. 502.
Rywosch (D.), Galle d. Meerschweinchens 54. — Verh. d. Schweinegalle gg. neutrale Salze 174.

Sabatier (P.), Rk. der Kupfersalze 657. — Kupferbromid 1074.
Sabolotny (D.), Infektions- und Immunisierungsverss. 968.
Sacher (A.), Wrkg. d. Zinksalze 642.
Sachsse (R.) u. Becker (A.), Einfl. des Kalkes, der Salze, sowie einiger Säuren auf d. Flockung d. Thones 299.

Särnström, siehe: Guntz.
Sahlström (C. A.), Konservierung von Nahrungsmitteln u. anderen Substanzen 803*.
Sahlström (C. A.) u. Parr (E.), Neues Bleichverfahren 703*. — Verseifen oder Mischen von Teeren, Ölen und Kohlenwasserstoffen 1069*.
Sakurai (J.), Konst. d. Glykokolls 1150.
Salamon (A. G.), siehe: Hood (J. J.).
Salkowski (E.), Mukoidsubstanz im Hühnereiweifs 57. — Abspaltung reduzierender Substanz aus den Eiweifskörpern der Leber 334. — Kohlehydrate der Hefe 624. Nachw. des Peptons im Harn 658. — Hefegummi 864. — Das diastatische Ferment d. Leber 1006. — Unters. des Harns auf Aceton 1012. — Piperazin 1013.
Salkowski (H.), Thioharnstoffe 24. — Berichtigung 384.
Salonina (W.), Einw. von Natrium auf γ-Brompropylphenyläther 270.
Salus (H.), Verh. d. Choleravibrionen im Taubenkörper 688.
Salvioli (J.), Physiologische Wrkg. der löslichen Prodd. einiger Bakterien 1006.
Salzer (Th.), Trinatriumpyrophosphat 219. — Verh. von Schwefel u. d. Halogenen gg. neutrales Natriumpyrophosphat 316. — Eigentümliche Phosphors. d. Handels 1096. — Prüfung v. Acid. phosphoricum 1097.
Samelson, Schweinefett 1101. — Mafsanalytische Zuckerbest. 1102.
Samojloff (A.), Verhalten des Eisens im tierischen Organismus 513. — Pharmakologie d. Silbers 519.
de Sanctis (G.), Gebundene Fettss. im Lanolin 374. 1160.
Sander (S.), Käufliche Chroms. 439.
Sandlund (H.), Nachw. von Jod im Harn 1164.
Sandoz, siehe: Kern.
Sanford (P. G.), Gelatinsprengstoffe 250.
Sanglé-Ferrière, Nachw. d. Abrastols in d. Weinen 232.
Sartori (A.), siehe: Fischer (B.).
Sauer (E.), Neues Luftbad 537.
Savelieff (N.), Ausscheidung d. neutralen Schwefels 1006.
Saytzeff (N.), Analyse d. Alexejew'schen schwefelhaltigen W. 189.
Scacchi (E.), Krystallformen d. Thalliumfluoroxymolybdate 456.
Scarisbrick (J.), Spiritusbest. nach Gewicht 245.
Schäfer (F.), siehe: Lossen (W.).
Schäffer (J.), Desinfektionswert des Äthylendiaminsilberphosphats 831.
Schär (E.), Mayer'sches Alkaloidreagens 842.
Schaffer (F.), Best. des Säuregrades der Milch 1099. — Unters. v. Milch, Lab u. W. zu Käsereizwecken 607.
Schall (C.), Eine physikalische Modifikation des β-Carbodiphenylimids und β-Carbodi-p-tolylimids 273. — Brasilin 628.
Schambach, Benzinprobe 123.
Schedler (A.), siehe: Claus (A.).
Scheibler (C.), Melasseentzuckerung mittels Strontian 530.
Scheibler (C.) und Mittelmeier (H.), Stärke 321.
Scheidt (M.), siehe: Knorr (L.).
Schellenberger (O.), Gröfse u. Zahl d. Fettkügelchen in d. Milch 300.
Schenk (A. H.), Entfärben u. Klären v. gerbstoffhaltigen Fll. 366*.
Schenk (H.), Rheinvegetation 86.
Scheurer-Kestner, Chem. Wrkg. des Abrastols auf den Wein 444.
Scheurlen, Saprol 522.
Schicht, Seifen 1168*.
Schiff (H.) u. Ostrogovich (A.), Harnstoffderivv. des p-Phenylendiamins 585. — Reaktionen des o-Tolidins 733. 823. — Ureïde des Phenyloxamäthans 960.
Schild, Formalin zur Diagnose d. Typhusbacillus 162. 872.
Schilow (P.), Einfl. des Wasserstoffsuperoxyds auf einige pathogene Mikroorganismen 689.
Schinzinger, Loretin 1067.
Schleicher, siehe: Lembach.
Schlömann (W.), siehe: Kossel (A.).
Schlösing fils (Th.), Austausch v. Kohlensäure u. Sauerstoff zwischen Pflanze und Atmosphäre 173.
Schmidt, Formalin 521.
Schmidt (A.), Farbenreaktionen des Auswurfs 176. — Anordnung von Akkumulatoren für chem. Laboratorien 986. — Siehe: Kühn (G.).
Schmidt (C.), siehe: Schraube (C.).
Schmidt (E.), Rohrzucker aus d. Wurzel von Scopolia carniolica 321. — Canadin 1058.
Schmidt (F. W.), Anw. v. ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse 481.
Schmidt (W.), siehe: Zincke (Th.).
Schmiedeberg (O.), Ferratin 210. 596. 741.
Schmitz (Ch.), Giftigkeit d. Aluminiums 1062.
Schmitz (J.), siehe: Behrend (R.).
Schmoeger, Zuckerbest. mit Ost'scher Kupferlsg. 658.
Schneegans (A.), Neue Darstellungsmethode d. substituierten Harnstoffe 322.
Schneider (A.), Wertbest. der Kresolpräparate d. Handels 220.
Schneider (C.), Zus. der Milch 563.
Schnell (A.), Weifsweine 935.
Schobig, Äther 832.
Schoder (R.), siehe: Kühn (G.).

Schöfer (H.), Verh. v. pathogenen Keimen in Kleinfiltern 281.
Schoene (E.), Vork. d. Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft 316. — Nachw. des Wasserstoffsuperoxyds 1012.
Schöpff (M.), Phenonaphtacridon 38.
Schöpp, siehe: Schols (L.).
Schopp (A.), Ausscheidung der Chloride bei Carcinomatösen 213.
Scholtz (M.), siehe: Fischer (B.).
Schols (L.) u. Schöpp, Fälschungen in Holland 93.
Schorm (J.), Coniin 1083.
Schott (O.), siehe: Winkelmann (A.).
Schoumow-Simanowsky (E. O.), Magensaft u. Pepsin d. Hundes 334.
Schranzhofer (F.), Einw. v. Jodmethyl auf Papaverins. 40.
Schraube (C.) u. Schmidt (C.), Diazoverbb. u. Nitrosamine 627.
Schreib (H.), Abwässerreinigung 1007.
Schreiber, siehe: Smets.
Schrijnen (D.), Elektrische Erscheinung bei Darst. v. Salipyrin 221.
Schröder (A.), Darst. feuer- und wasserbeständiger Anstrichfarben 984*.
Schröder (C. A. J. H.) und (H. E. R.), Wiedergewinnung von Zink aus den Abfallprodd. galvanischer Batterien 615*.
v. Schröder (J.) und Bartel (A.), Extraktion der Gerbmaterialien 802.
Schröder van der Kolk (L. C.), Mikrochem. Auffindung von Nickel 694.
Schröter (G.), siehe: Michaelis (A.).
Schröter (P.), siehe: Kahlbaum (G. W. A.).
Schrötter (H.), Albumosen 45.
Schrott-Fiechtl, Technik bei d. Massenunters. d. Milch 118.
Schryver (S. B.), Unterss. über die Oxydationsprodd. des Terpentins 426.
Schubert (P.), Einw. von Chloral auf Aldehydkollidin 427.
Schütte (H.), siehe: Fischer (O.).
Schuftan (A.), Thiazolen 998.
Schultz (H.), Wasserkochapp. 85.
Schultze (E.), Hämatoporphyrin im Harn 597.
Schulz (H.), Schwefelgehalt menschlicher und tierischer Gewebe 776.
Schulze (C.), siehe: Ebstein (W.).
Schulze (E.), Pflanzliche Zellmembranen 689. 776. — Best. d. Kohlenhydrate 930.
Schulze (E.) und Frankfurt (S.), Verbreitung des Rohrzuckers in d. Pflanzensamen 429. — Vork. von Raffinose im Keime d. Weizenkorns 429. — Krystallisiertes Lävulin 429. — Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen 434. — Vork. von Trigonellin in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa 868.
Schulze (G.), siehe: Michaelis (A.).
Schumann (V.), Darstellung ultraviolettempfindlicher Platten 663.
Schunck (E.), Knecht (E.) u. Marchlewski (L.), Ein in den Rebenblättern vorkommender Farbstoff 633.
Schunk (E.) und Marchlewski (L.), Datiscin 39. — Ruberythrins. 554. 775. — Konst. des Rubiadins 554. 775. — Monoalkyläther des Alizarins 555. — Einw. von Brom auf Datiscetin 1036. — Natürl. Zuckerarten 1036. — Chlorophyll 1158.
Schwanert (H.), Öle d. Samen v. Bilsenkraut 1048.
Schwarz (C.), Naphtylendiazosulfid 33.
Schwarz (H.), Chem. Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta 287.
Schweitzer (H.) und Lungwitz (E.), Muffel zur Veraschung v. Zucker 985.
Schwerin (E.), Einw. v. Natriumalkoholat auf Phtalsäureester u. Ketone 419.
Schwickerath (K.), Perforiermethode 700.
Schwiening (H.), Fermentative Prozesse in den Organen 1112.
Scott (A. R.), Darst. v. Chlor 1103*.
Seekamp (W.), Zers. der Weins. und Citronens. durch das Sonnenlicht 858.
Seelig, Stereochemisches 666.
Seelig (E.), Nomenklatur der organ. Chemie 1043.
Seeliger (R.), Trennung v. Ferriphosphat, Manganophosphat, Calcium- und Magnesiumphosphat 107. — Best. der Jodzahl 604.
Seifert (R.), Krystallisiertes Guajakol 344. — Solutol 521.
Seifert (W.), Vitin 319.
Seiler (F.), Wasseranalyse 1095.
Seitz (E.), Bakterien in Kleidungsstücken 913.
Seliwanow (Th.), Anorgan. Halogenstickstoffe 949.
Sell (W. J.), siehe: Easterfield (T. H.).
Semmler (F. W.), Tanaceton 897. — Siehe: Tiemann (F.).
Senninger (H.), siehe: Paal (C.).
Sestini (F.), Thomasschlacke 748.
Sestini (Q.), siehe: Antony (U.).
Seubert (K.), Einw. von Ferrisalzen auf Jodide 194.
Seubert (K.) u. Dorrer (A.), Einw. von Eisenchlorid auf Jodkalium u. Jodwasserstoff 194. 408.
Seybold (C.) und Heeder (F.), Aufschliefsung v. natürl. oder künstl. Phosphaten 448*.
Sharp (G.), Papainverdauung 512. — Einw. v. Papain auf Eiweifs 830.
Shaw (H. G.), siehe: Richards (Th. W.).
Shields (J.), Stärke d. o-Sulfobenzoesäure 324.

Shiels (A.), Thermostaten 1038*.
Shober (W. B.) u. Spanutius (F. W.), Phosphorcyanwasserstoffs. 864.
Sieber (N.), siehe: Nencki (M.).
Siedler (P.), Reinigung d. Trinkw. 86.
Siegel, siehe: Robert.
Siemens (F.), Methode und Apparat zur Umwandlung nicht gasförmiger Kohlenwasserstoffe 1069*.
Sigismund (D.), Ranzidität d. Butter 914.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silbermann (H.), Konst. d. Seide 57.
Silva (E.), Zus. d. Muskatweines 246. — Zus. d. Weinessigs 247.
Simon (L.), Isoconicin asymmetrischer Stickstoff 208.
Simon (W.), Modelle zur Erläuterung d. Beziehung zwischen Gasvolumen und Molekulargewichten 133.
Simpson, siehe: Brooke.
Sims (E. W.), siehe: Holt (W.).
Sintoni (A.), siehe: Pasqualini (A.).
Sisson (G.), siehe: Spence (F. M.).
Sjöquist (J.), Harnstoffausscheidung bei Lebererkrankungen 211.
Sjollema (B.), siehe: Bettink (H. W.).
Skraup (Z. H.), siehe: Fortner (P.).
Skraup (Z. H.) u. v. Norwall (F. K.), Neue Verbb. d. Chinaalkaloide mit Äthyljodid 686.
Sleeper (J. F.), Fällung v. Bariumsulfat in Ggw. v. Kiesels. 523.
Slyke, siehe: Van Slyke.
Smallwood (P.), siehe: Cosnett (H.).
Smets und Schreiber, Bodenarten der Provinz Limburg 346.
Smith (A.) und Ransom (J. H.), Zwei stereoisomere Hydrazone des Benzoïns 773.
Smith (A. W.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Smith (C.), Natürl. Oxycellulosen 1152.
Smith (E. F.), Elektrolytische Trennungen 694. — Elektrochem. Notizen 710.
Smith (G. H.), Darst. von Ölfirnissen 366*.
Smith (W.), Künstl. Indigo 360.
Smith (W.) u. Elmore (W.), Darst. von Bleiweifs aus dem Bleioxyd des Handels 365*.
Smith (W. J.), Schwefelsäurebildung im Organismus 395.
Smithson (Ch.), siehe: Rawson (Ch.).
v. Smoluchowky (Th.), Zers. der α'-Oxynikotins. durch nascierenden Wasserstoff 685. — Siehe: Herzig (J.).
Sniffin (Ch. A.), siehe: Waller (E.).
Snyder (H.), Best. des Tannins 232. — Best. d. Humus in Böden 841.
Sobernheim (G.), Cholerainfektion der Meerschweinchen 331.
Société annonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Darst. von Anthracensulfos. aus Anthracen 704*. — Darst. v. Anthracendisulfoss. 1167*.
Soddy (F.), siehe: Hughes (R. E.).
Söderbaum (H. G.), Platosooxalylverbb. 722. — Aromatische Tetraketone 765.
Sörensen (S. P. L.), Kritische Präparatenstudien 197.
v. Sommaruga (E.), Stoffwechselprodd. v. Mikroorganismen 170.
Sondermann (R.), Biologie d. Cholerabakterien 391.
Sonstadt (E.), Darst. v. Extrakten, von Thee u. Kaffee 1039*.
Sorel (E.), Adaptation d. Alkoholhefe an d. Vegetation in Fll., d. Flufss. enthalten 472. — Siehe: Joly (A.).
Sostegni (L.) und Carpentieri (F.), Arata's Methode zum Nachw. künstl. Farbstoffe im Weine 975.
Soxhlet, Vakuumverdampfapparat 1137.
Soy (E.), Gefäfse mit fl. SO_2 1038*.
Späth (E.), Verfälschungen v. Gewürzen 93. — Unters. v. Schmalz 118. — Saccharin im Wein 125. — Unters. von Medizinalweinen 247. — Ein neues Verfälschungsmittel d. gemahlenen Pfeffers 298.
Spanutius (F. W.), siehe: Shober (W. B.).
Spence (F. M.) u. (D. D.) u. Sisson (G.), Darst. v. Sulfat u. anderen Salzen des Ammoniaks 616*.
Spica (M.), Nachw. v. Jodaten in Alkalijodiden 746. — Analyse eines molybdänhaltigen Gesteins 839. — Siehe: Oliveri (V.).
Spica (M.) u. Ferraro (C.), Konzentration d. Mostes 247.
Spica (P.), Benzylthioharnstoff 384.
Spica (P.) und Menegazzi (G. P.), Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd bei Kohlenoxydvergiftungen 338.
Spiegel (L.), Cholerarotreaktion 162.
Spiegler (E.), Hypodermatische Einverleibung chem. Verbb. 211.
Spiller, siehe: Brooke.
Spirgatis (H.), Scammoniumharz 1154.
Spitz, siehe: Honig.
Spring (W.), Eine Prioritätseinwendung gegen M. C. Lea 809.
Squibb (E. R.), Automatische Nullpunktsbürette 925.
Ssaposchnikoff (W.), Leitfähigkeit der Ameisens. 618.
Stahl (W.), Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände 359.
Stallberg (A.), siehe: Küster (F. W.).
Stange (O.), siehe: Thiele (J.).
Staudenmaier (L.), Alkaliorthophosphate 193.
Stavenhagen (A.), Ein Kaliumdoppelsalz d. Arsenigs. und Schwefelsäure 816. — Gasentwicklung 849.

Stavenhagen (A.) und Finkenbeiner (H.), Verh. von Zimmtsäurechlorid gg. Mikrophyten 586.
Stebbins jr. (J. H.), Best. v. Jodkalium und Natriumacetat 880.
Steglich, Bekämpfung d. Kartoffelkrankheit 98.
v. Steiger (A.), Nachw. von Urkundenfälschung mittels d. Photographie 240.
Stein (O.), siehe: Meyer jun. (L.).
Steiner (Ch.), Färben und Drucken mit Anilinschwarz 1132*.
Stengel (A.), Krystallbest. 1075.
Stepanow (A.), siehe: Lissenko (K.).
Stern (J.), Tresterweine 245.
Stern (J.) und Hirsch (P.), Löslichkeit v. Bleisalzen in Zuckerlsgg. 606.
Stewart (A.), Neue Synthesen v. Diketochinazolin 1052.
Stieglitz (J.), siehe: Lengfeld (F.).
Stift (A.), Abnorme Zus. einer Frauenmilch 1004.
Stillman (Th. B.), Chem. und physikal. Prüfung v. Portlandcement 847. 1016.
Stock (A.), Auramine 204.
Stock (W. F. K.), Best. v. Rinderfett im Schmalz 357.
Stockmeier (H.), Glasur d. Töpferware 882. — Bitterquelle in Windsheim 924.
Stoddart (F. W.), Wasseranalyse 225. 393. 523. — Verbesserung in d. Darst. photographischer Platten oder Films 804*.
Stoeder (W.), Best. d. Alkaloïde in Cortex Granati 606.
Stöhr (C.), Pyrazine 1024.
Stohmann (F.), Calorimetrische Unterss. 757.
Stohmann (F.), Kleber (C.), Langbein (H.) und Offenhauer (P.), Wärmewert d. aliphatischen Säuren 618.
Stohmann (F.) und Langbein (H.), Hydrierung geschlossener Ringe 6. — — Thermische Vorgänge bei der Bildg. einiger Aminsäuren und Nitrile 757.
Stohr (F.), Halogenalkylate der Chininsäure 428.
Stokes (H. N.), Diamidophosphorsäure u. Diamidotrihydroxylphosphorsäure 667. — Monoamidophosphorsäure 814.
Stoklasa (J.), Entwicklung der Zuckerrübe 347.
Stollberg, Synthese d. 3(n)-Allyldihydrochinazolins 208.
Stolz (F.), 1-Phenylpyrazolon 581.
Stone (W. E.), Acetyl- u. Benzoylderivv. d. Pentosen 201.
Stone (W. E.) und Mac Coy (H. N.), Elektrische Oxydation v. Glycerin 199.
Stone (W. E.) und Test (W. H.), Die Kohlehydrate d. Frucht d. Kentucky'schen Kaffeenufspflanze, Gymnocladus canadensis 201.
Strache (H.), Wassergas 796.
Strasser (A.), Phenolausscheidung bei Krankheiten 780.
Strasser (R.), siehe: Donath (E.).
Strawson (G. F.) u. Fream (W.), Verbesserungen in der Darst. von Kupfersulfat 804*.
Streintz, siehe: Neumann.
Streng (A.), Mikrochem. Notizen 354.
Strohmer (F.), Nematodenkrankheit 433.
Strohmer (F.), Briem (H.) und Neudörfer (J.), Beziehungen zwischen der chem. Zus. und Rübensamenknäule und d. Zuckergehalte d. Rüben 787.
Stroschein (J. E.), Darst. einer Lsg. v. citronensaurem und schwefels. Natron aus Citronensaft 1072*.
Struve (R.), siehe: Kühn (G.).
Stuart-Menteath (P. W.), Ophite der westlichen Pyrenäen 565.
v. Stubenrauch, Zersetzlichkeit d. Jodoforms 833.
Stutzer (A.), Darst. v. gebranntem Kaffee 915.
Sudborough (J. J.), Darst. d. Tribrombenzoës. 625.
Suida (W.), siehe: Mauthner (J.).
Sule (O.), Eine Erörterung 711.
Surre (L.), Konservierung d. Weine durch Natriumfluorsilikat 935.
Sutton (J. W.), Gewinnung v. Gold aus seiner Chloridlsg. 848*.

Tafel (J.), Verh. des Natriumsuperoxyds gg. Säuren 855. — Oxydation hydrierter Chinoline 908. — Siehe: Kann (M.).
Taine, siehe: Maquenne.
Tambor (J.), siehe: v. Kostanecki (St.).
Tammann (G.), Wärmeausdehnung und Kompressibilität v. Lsgg. 988.
Tammann (G.) und Hirschberg (W.), Wärmeausdehnung einiger Lsgg. in Alkohol etc. 1108.
Tanatar (S.), Rk. zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit 406.
Tanret, Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkaliumreagenzien 109. 111. — Beständigkeit einer 1%igen Sublimatlsg. an d. Luft 343.
Taquet (H.), Darst. v. Barium- u. Strontiumhydroxyd mittels Elektrolyse 486*.
Tarugi (M.), Butylchloral 1021.
Tassinari (G.), Diacidanilide 735.
Tate (F.), Rektifikation v. Vitriolöl 933.
Teall (J. J. H.), Die Genese der kryst. Schiefer 183.
Teich (M.), Gewinnung v. keimfreiem W 85. — Best. d. Kohlens. in d. Luft 105.
Test (W. H.), siehe: Stone (W. E.).
v. Than (C.), Chem. Affinität 852.
Theil (P.), Darst. guajakharzhaltiger Pulituren 366*.

Theodor (R.), Sonnenblumenkuchenmehl 971.
Thiel (J.), Best. v. Theobromin 878.
Thiele (J.), Tetramethyläthylennitrosochlorid 581.
Thiele (J.) u. Heidenreich (K.), Triazolderivate aus Amidoguanidin 23.
Thiele (J.) u. Stange (O.), Semicarbazid 424.
de Thierry (M.), Monochromatoskop 1138.
Thilo (J.), Fabrikation und Kompression d. Stickstoffoxyduls 934.
Thörner (W.), Milchwertmesser 443.
Thomas (A.), siehe: Kühn (G.).
Thomas (G. L.), siehe: Barrell (F. R.).
Thomas-Mamert (R.), β-Dibrompropions. 820.
Thoms (G.), Wertschätzung der Ackererden 1115.
Thomsen (J.), Atomgewichte 993. 1045.
Thomson (W.), Oxydation u. Korrosion von Eisen und Stahl 785.
Thorpe (T. E.) und Rodger (J. W.), Beziehungen zwischen d. Zähigkeit von Fll. und deren chem. Natur 810.
Thudichum (J. L.), Einw. von Benzoylchlorid 176.
Tiemann (F.), Isozuckersäure 376. — Siehe: Fischer (E.).
Tiemann (F.) u. Krüger (P.), Veilchenaroma 25.
Tiemann (F.) und Semmler (F. W.), Verbb. d. Citral-(Geranial)-reihe 151.
Tilden (W. A.) und Armstrong (H. E.), Unters. der isomeren Naphtalinderivate 553.
Tilden (W. A.) und Forster (M. O.), Verb. v. Kohlenwasserstoffen mit Pikrins. und anderen Nitroverbb. 143. 418. — Einw. v. Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbb. 958. 1031.
Tilden (W. A.) u. Millar (J. H.), Einw. von Nitrosylchlorid auf Amidoderivate 1031.
Timpe (H.), Rk. der Nährböden 388. — Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregärung 473. — Fettbestimmungsmethode 844.
Titherley (A. W.), Amide v. Natrium, Kalium und Lithium 819.
Toch (S.), Peptonbildung im Säuglingsmagen 777.
Tocher (J. F.), Darst. v. Gas aus Paraffinölen 939.
Töhl (A.), Neue Bildungsweise d. Jodidchloride 418. — Sulfonierung d. Tiophens 729.
Töhl (A.) und Eberhard (O.), Bildung von Dithienylderivaten aus Tiophen 416. — Einw. von Schwefels. auf Monochlorthiophen 417. — Einw. des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe 417.
Töpfer (G.), Best. der hauptsächlichsten Faktoren d. Magenacidität 695. — Siehe: Freund (E.).
Tollens (B.), Synthese mehrwertiger Alkohole mit Hilfe von Formaldehyd 269. — Siehe: Apel (M.).
Tolomei (G.), Einw. von Ozon auf Mikroorganismen 390. — Nitrifikation in Mauern 1115.
Topp (R.), Einfl. heifser Bäder auf den menschlichen Organismus 513.
Tornoë (H.), Ebullioskop 600.
Traube (H.), Darst. wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate 181.
Traube (M.), Wasser in grofsen Mengen keimfrei machen 688.
Traube (W.), Guanidinderivate zweibasischer Säuren 23. — Harnstoffderivate des Diacetonamins 493.
Travers (M.) und Plimpton (R. T.), Metallderivate des Acetylens 549. 761.
Tretzel (F.), siehe: Hilger (A.).
Treupel (G.), siehe: Hinsberg (O.).
Trevor (J. E.), Grundlagen der chem. Theorie 5.
Trillat (A.) und Fayollat, Darst. von Methylamin 19.
Trillich (H.), Malzkaffee und Kaffeesurrogate 916.
Trog (H.), Perubalsam 990. 1111.
Trost (J.), siehe: Fischer (O.).
Truman (E. B.), Ein Apparat zur Extraktion und Best. der im W. gelösten Gase 225. 480.
Tschirch (A.), Bildung von Harzen und äther. Ölen im Pflanzenkörper 52. — Unterss. über die Sekrete 690.
Tschirwinsky (S.), Wrkgg. einiger pharmakologischer Mittel auf die Lymphausscheidung 599.
Tschistowitsch (N.), Hämatologische Notizen 1111.
Tschitschibalin (A. E.), Hydrogenisation des Normalpropylbenzols und das Pentabrompropylbenzol 1028.
Turié (F.), Analyse einiger natürl., salzreicher Weine 247.
Turney (F. N.), Reinigung v. Abfallölen 804*.

Uffelmann (J.), Widerstandsfähigkeit d. Typhusbacillen gegen Trocknung 967.
Ulbricht, Menge des äther. Senföles, welche Rapskuchen liefern 101.
Ulffers (F.), siehe: Bistrzycki (A.).
Ulffers (F.) u. v. Janson (A.), Diacetylderivate einiger Amine d. aromatischen Reihe 420.
Ullmann (K.), Explosionsofen 537. — Apparat zur Braunsteinbest. 878.

Utescher (E.), Unters. von Konservebüchsen 1008.

Vahle, Kresol und Solveol 220.
Valenta (E.), Similiplatinpapier 535.
Van Bemmelen (J. M.), Hydrogel und krystallinisches Hydrat d. Kupferoxydes 410.
Vanderpoel (F.), Tropfflasche 926.
Van der Waals (J. D.), Kapillarität 1041.
Van der Velde (A.), Kolloidales Bleichlorid 317.
Van Dorp, siehe: Hoogewerff.
Van Erp (H.), siehe: Franchimont (A. P. N.).
Van Eyk (J.), Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium 1162.
Van Hamel Roos, Verfälschte Soda 93. — Fälschungen in Holland 648.
Vanino (L.), Säurebest. im Essig 116. — Siehe: u. Pechmann (H.).
Van Itallie (L.), siehe: Robertson (A.).
Van Ketel (B. A.), Trinkwasseruntersuchung 601.
Van Laar (J. J.), Dissociationskonstante d. W. u. der Cyanwasserstoffs. 371. — Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats 1044.
Van Laer (H.), Beziehungen des Sauerstoffes zur Hefe 1083.
Van Lent (F. H.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Van Lockeren (C. J.), Indigounterss. 1000.
Van Slyke (L. L.), Mit Kupferlsg. besprengte Trauben 92. — Best. d. Caseïns in der Kuhmilch 233. — Zus. von Kuhmilch 234. — Zus. von amerikanischem Cheddarkäse 295.
Van't Hoff (J. H.), Theorie d. Lösungen 539.
Vas (F.), Chronische Nikotin- u. Alkoholvergiftung 598.
Vaubel (W.), Gehaltsbest. d. Naphtol- u. Naphtylaminsulfoss. 238. — Benzolkern 1049.
Vautin (C. T. J.), Elektrolytische Abscheidung von Basen 1039*. — Quecksilberkathode für elektrolytische Zellen 1103*.
Vedrödi (V.), Best. d. Feinheit d. Mehle 121. — Unters. d. Paprikapfeffers 122. — Kupfer als Bestandteil d. Sandböden und mehrere Kulturgewächse 432. — Unters. unserer Milchsorten 976. — Trinkwässer 1085. — Analyse zweier Seifen 1131.
Velde, siehe: Van de Velde.
Veley (V. H.), Einw. von Chlor auf Kalk 139. 456. — Phasen und Bedingungen der chem. Rk. 451.
Venturoli (G.), Best. d. Magnesiums
Verneuil (A.), Einw. der Schwefels. a Holzkohle 467.
Vicarelli (G.), Aciditât des Harns 777.
Vignolo (G.), Das ätherische Öl d. in schen Hanfes 1157.
Vignon (L.), Dauerhaftigkeit verdünn Sublimatlsgg. 219.
Villard, Stickoxydulhydrat 814.
Villon (A. M.), Chem. Brotbereitung — Ununterbrochene Reinigung der Öl 251. — Fabrikation von konsistentem Fett 251. — Carnaubawachs 251. — Lohgerberei mit Extrakten 311.
Violle (J.), Licht und Wärme des Lichtbogens 851.
Viollette (C.), Analyse käuflicher Butersorten 179.
Vitali (D.), Ausscheidung v. eingeatmetem Chloroform durch den Harn 58. — Best. des Jods, der Jodsäure und der Jodate 696. — Vergiftung durch Pyrogallol u. dessen Nachw. 1099.
Vizern, Volumetrische Best. d. Calciums, Strontiums u. Bariums 106.
Voelcker (J. A.), Analysen v. Wässern bei Kirchhöfen 1086. — Giftiger Leguminosensamen in indischen Erbsen 1115.
Vogel, siehe: Külz.
Vogel (H.) und Luff (G.), Malz, Bier u. Würze 125.
Vogel (J.), siehe: Külz (E.).
Vogel (L.), Gicht 780.
Voigt (A.), Elektrochem. Vers. 568.
Voigtländer (F.), siehe: Dennstedt (M.).
Voit (C.), Galleabsonderung 829.
Volck (C.), Verbb. d. Thorerde mit Phosphors. u. Vanadins. 819.
Volkmann (R.), Carborundum 815.
Volney (C. W.), App. zur fraktionierten Destillation 985.
Vorderman (A. G.), Fälschungen in Ostindien 1010.
Vorster (W.), siehe: Krafft (F.).
Vortmann (G.), Elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts von Zink 877.
Vos (P. A.) und de Jong jr. (M. F.), Unters. von Kirschlorbeerw. 224.
Voswinkel (A.), Liquor Ammonii acetici 650. — Nitrocellulose 1168*. — Trinitrophenoldinitroglycerin 1168*.
de Vrij (J. E.), Bereitung v. gerbsaurem Chinin 649.

W. (J.), Mostsubstanzen 295. — Magermilchbrot 477.
Waage (A.) siehe: Kühn (G.).
Waage (Th.), Beurteilung gebrannter Kaffeesorten 292.

Waals, siehe: van der Waals.
Wachter (G.), Entbitterung der Lupinen 560.
Wagner (P.), Gründüngung oder Stallmistdüngung 94.
Wahl (R.) u. Hantke (E.), Eiweifskörper in Bierwürze u. Bier 788.
Walbaum (H.), siehe: Bertram (J.).
Walden (P. T.), siehe: Wells (H. L.).
Walker (J.), Siedepunkte homologer Verbindungen 757.
Walker (J.), Konst. des Glykokolls 1151.
Walker (W. H.), siehe: Briant (L.).
Walker (W.) u. Wilkins (F. B.), Galvanische Elemente 615*.
Wallach (O.), Isomerien innerhalb der Terpenreihe 274. — Terpene und ätherische Öle 1031.
Waller (E.), Darstellung von Bleiweifs 1131*.
Waller (E.) u. Sniffin (Ch. A.), Darst. von Bleiweifs 365*. 848*.
Wallis (H. W.), Darst. von Chlor aus Salzs. 64*.
Walsh jun. (J. G.), siehe: Hooker (S. C.).
Walter (A.), Neue chem. Theorie 266.
Walter (J.), Kühler für Laboratorien 449.
Walton (J. V.), Fabrikation von Bleiweifs 1040*.
Wanklyn (J. A.) und Cooper (W. J.), Fraktionierte Destillation 1076.
Warren (H. N.), Eine elektrische Gebläselampe 537. — Darst. von Nitriten 853. — Darst. von Cyaniden 955.
Warren (W. H.), siehe: Jackson (C. L.).
Washington (H. S.), Die Basalte von Kula 928.
Watson, siehe: Roberts.
Weber (C.) siehe: v. Kostanecki (S.).
Weber (C. O.), Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe 252. — Vulkanisierung von Kautschuk 613. 664. — Substantive Farbstoffe 789. — Echtfärbung der Baumwolle mit Benzidinfarbstoffen 982.
Webster (Ch. S. S.), Automatischer Alarmapp. 986.
Weibull (M.), Analyse der Milch 116. — Analyse von Fischguano, Poudrette und dergleichen Substanzen 437. — Fettbest. im Brot 930.
Weidenbaum (J.), S. Fränkel's quantitative Analyse des Glykogens 55.
Weigle (Th.), Dialytische Unters. des Honigs 526.
Weigmann (H.), Wassergehalt d. Butter 914.
Weigmann (H.) und Zirn (G.), Seifige Milch 166. — Verh. d. Cholerabakterien in Milch 968.
Weil (J.), siehe: Paal (C.).
v. Weinzierl (Th.), Der alpine Versuchsgarten auf der Vorder-Sandlingalpe bei Aussee 300.
Weiske (H.), Bedeutung des Asparagins für die Ernährung der Herbivoren 102. — Verdaulichkeit und Nährwert verschiedener Cerealienkörner 433. — Ersatz des Kalkes durch Strontian im tierischen Organismus 780. — Zus. der Skelette von Tieren 1003. — Brotfrage 1008. — Verdaulichkeit des Hafers 1117.
Wells (H. L.), Cäsium-Kupferchlorüre 12.
Wells (H. L.) und Campbell (G. F.), Doppelchloride, Bromide u. Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium 11.
Wells (H. L.) u. Dupee (L. C.), Cäsium-Kupferchloride 11.
Wells (H. L.) u. Walden (P. T.), Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Kadmium 10. — Cäsium-Kupferbromide 12.
Welter (A.), Pyretine u. Phenatol 1091.
Wender (N.), Furfurolreaktionen der Alkaloide 231. — Fehlerquellen beim Nachw. v. Zucker im Harn 235. 306.
Wendt (G.), Darst. aromatischer Sulfoss. in Ggw. v. Infusorienerde 368*.
Wenghöffer (L.), Dulcin 771. — Krystallisiertes Guajakol 1091.
Went (F. A. F. C.), Degeneration des Zuckerrohrs 971.
Went (F. A. F. C.) u. Geerligs (H. C. P.), Das Zurückgehen des Saccharosegehaltes von geschnittenem Zuckerrohr 971.
Wesendonck (K.), Verh. der Kohlens. bei d. kritischen Temperatur 1109.
Westesson (J.), Best. v. Nickel im Stahl 699.
Wetz (H.), siehe: Eitner (P.).
White (J.), siehe: Orndorff (W. R.).
Wichelhaus (H.), α- und β-Naphtalinindigo 37.
Widman (O.), Triazol- u. Triazinderivate 34. — Triazol- u. Tetrazolverbb. 34.
Wiegmann (A.), siehe: Prior (E.).
Wielandt (W.), Diketochinazoline 1053.
Wieler (A.), Das Bluten d. Pflanzen 52.
Wiernik (J.), Braunsteinregenerierung 1125.
Wiesner (J.), Einfluss der chemischen Lichtintensität auf d. Gestaltungsprozefs d. Pflanzenorgane 909.
Wijs (J. J. A.), Elektrolytische Dissociation d. W. 313.
Wildermann (M.), Dissociation in Lsgg. 136.
Wiley (H. W.), Schwinden u. Erhaltung d. Pflanzennährstoffe 559.
Wilkins (F. B.), siehe: Walker (W.).

Wilkinson (R. H.), Einrichtung zum Erhitzen d. W. in Zentrifugalmilchprüfern 302.
Wilkinson (W. P.), Eukalyptusöle 471.
Will (H.), Wrkg. einiger Desinfektionsmittel auf Hefe 159. 964.
Willdenow (C.), Peptische Verdauung d. Caseïns 336.
Willgerodt (C.), Naphtyljodidchloride u. Monojodosonaphtaline 738.
Williams (P.), Indikatoren beim Titrieren mit Sulfidlsgg. 103.
Williams (R. G.), Photographische Entwickler 191*.
Williamson (J.), siehe: Gossage (F. H.).
Willstätter (R.), siehe: Einhorn (A.).
Wilson (J. R.), Einw. verschiedener Gase auf tierisches Leben 912.
Winder (G.), siehe: Mason (A. T.).
Wing (H. H.), siehe: Roberts (J. P.).
Winkelmann (A.) und Schott (O.), Thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser 881. — Neues Geräteglas 881.
Winogradsky (S.), Assimilation d. freien atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben 590.
Winterstein (E.), Trehalose 322. — Ein im Steinpilz enthaltenes Kohlehydrat 322.
Wischewiansky (S.), siehe: Freund (M.).
Wislicenus (W.), Phloroglucit 582. — Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivv. 860. — Phenyloxalessigester u. Phenylmalons. 1020.
Wislicenus (W.) u. Grossmann (A.), Ester d. Oxalessigs. 14.
Wislicenus (W.) u. Reitzenstein (F.), Diketohydrinden 36.
Witt (O. N.), Fortschritte in d. Fabrikation u. d. Anwendung künstlicher Farbstoffe 125.
Witter (H.), siehe: Bamberger (E.). — Siehe: Buchner (E.).
Wittzack (H.), Lycetol 1061.
Wolf (H.), Eine Modifikation d. Kipp'schen App. 849.
Wolff (H.), Verbb. von Amidoguanidin mit Zuckerarten 998.
Wolffenstein (R.), Oxydation d. Piperidins u. d. α-Pipecolins 278.
Wolkowicz (A.), Ozon im Sinne des periodischen Systems 6. — Best. der Kohlens. 842.
Woll (F. W.), Analyse v. Viehfutterstoffen 847.
Wollny (E.), Permeabilität des Bodens für Luft 693.
Wood (J. T.), Gärung in d. Lederindustrie 941.
Wood (R. W.), Einw. v. Salzen auf Säuren 265.
Woodhead (G. S.), siehe: Irvine (R.).
Woods, Stickstoffdüngungsverss. 347.
Woods u. Phelps, Wrkg. d. Stickstoffdüngung auf Gras 559.
Wrampelmeyer (E.), Verfälschung von Thomasphosphatmehlen 299.
Wright, Neues blutstillendes Mittel 210.
Wright (A. E.), Entkalkung d. Milch 92.
Wright (C. R. A.), Antiseptische u. desinfizierende Materialien 1038*.
Wunkow, Choleravibrionen 391.
Wyrouboff (G.), Natur d. molekularen Zirkularpolarisation 260.

Young (S.), siehe: Barrell (F. R.).
Young (W. C.), Organische Substanz im Flufswasser 1086.

Zacharjewsky (A. U.), Stickstoffwechsel 594.
v. Zakrzewski (S.), siehe: Friedländer (P.).
Zaloziecki (R.), Erdöl-Reinigungslauge 247.
Zamiatschensky (P.), Palygorskit 352.
Zawatkiewicz (Z.), Eine pyknometrische Dichtebestimmungsmethode 987.
Zay (C. F.), Best. des organischen Stickstoffs 746.
Zecchini (F.), Brechungsvermögen des Phosphors 1. — Anomale Vermehrung im Brechungsvermögen d. phenylierten Basen 372.
Zega (A.), Reduzierende Einw. d. im W. enthaltenen organ. Substanzen auf Kaliumpermanganat 393.
Zehnder (L.), Natriumstickstoff 1074.
Zehenter (J.), Mineralquellen Tyrols [702].
Zeitlin (M.), siehe: Friedländer (P.).
Zellner (J.), Derivate der δ-Oxycapronsäure 678.
Zenoni (E.), Absorption von Jod durch Butter 978.
Zenthöfer, Verh. v. Cholerakulturen in Hühnereiern 872.
Zettnow, Reinigung von neuen Deckgläsern 104.
Zickes (H.), siehe: Benedikt (R.).
Zielstorff (W.), siehe: Kühn (G.).
Zimányi (K.), Hauptbrechungsexponenten d. wichtigen gesteinbildenden Mineralien 563.
Zimmermann (L.), Best. des Phenols 529.
Zincke (Th.), Überführung v. o-Diketochloriden in gechlorte Keto-R-pentene 677. — Einw. von Chlor auf Phenole 677. — Einw. von Chlor auf Diamine

679. — Nitro-β-naphtochinon 738. — Einw. v. Chlorkalk u. v. unterchloriger Säure auf Chinon 774.
Zeivke (Th.) und Neumann (O.), Verb. non Nitro-β-naphtochinon mit Methylalkohol 738.
Zincke (Th.) und Schmidt (W.), Einw. v. Chlorkalk auf Monochlor-, Monobrom- u. Dichlor-β-naphtochinon 774.
Zink (J.), siehe: Amthor (K.).
Zipperer (P.), Neuere Arzneimittel 1066.
Zirn (G.), siehe: Weigmann (H.).
Zoja (L.), siehe: Bondzyński (S.).
Zoppellari (J.), siehe: Carrara (G.).
Zuco (M.) u. Martini (C.), Vorkommen v. Neurin im Blut 1160.
Zürn (G.), siehe: Weigmann (H.).
Zuntz (N.), Natur u. Bindung der Basen und Säuren im Blute 174. — Wertschätzung des Zuckers als Nährstoff 691. — Siehe: Lehmann (F.). — Siehe: v. Noorden.

II. Sachregister.

Abfall, städtischer, Behandlung und Nutzbarmachung (Rawson u. Smithson) 340.
Abfallöle, Reinigung (Turney) 804*.
Abrastol 217; (Nölting) 934. — Nachw. in d. Weinen (Sanglé-Ferrière) 232; (Briand) 1098. — Wrkg. auf d. Wein (Scheurer-Kestner) 444.
Absorptionsapparate, vergleichsweise Wirksamkeit (Hurter) 358.
Abwässer, Reinigung (Schreib) 1007. — d. Stadt Wien (Heider) 340.
— behandlung (Naylor) 1086.
Ackerboden, organ. Bestandteile (Berthelot und André) 433.
Acenaphten, acidimetrische Best. (Küster) 1100.
Acetalamin (Fischer) 412.
Acetaldehyd (Orndorff und White) 491. — Einw. von Diazobenzol (Bamberger und Müller) 381.
Acetalylphenylthiosemicarbazid (Fischer und Hunsalz) 413.
Acetamido-alkylsalicylsäuren, Darstellung (Küchles und Buff) 62*.
— antipyrin, Darst. (Farbwerke) 63*.
— phenol (Hinsberg und Treupel) 641.
— phenylurethan (Schiff u. Ostrogovich) 585.
Acetessig-ester, Oxymethylenderivv. (Claisen) 142. — chlorierte und bromierte (Epprecht) 490. — Eintritt der Halogene (Hantzsch) 489. — Konst. (v. Pechmann) 762.
— anilid (Knorr u. Reuter) 1146.
Acetin (Kopp u. Grandmougin) 1150.
Aceto-nitrile (Eschweiler) 763.
— phenon (Apetz u. Hell) 898.
— — alkohol, Ureïd (Rupe) 675.
Aceton, Einw. v. Natrium (Freer) 69. 201; von Salpetersäure (Behrend u. Schmitz) 68. — Nachw. im Harn (Salkowski) 1012.
— dicarbonsäure (v. Lippmann) 322. — Einw. von Diazobenzol (v. Pechmann u. Vanino) 506.
— natrium (Freer) 71.
— oxalsäure, Einw. des Phenylhydrazins (Claisen und Roosen) 957.
Acetyl-aceton, Einw. von Chlorschwefel (Magnani) 142. — Oxymethylenderivate (Claisen) 142.
— — harnstoff (Evans) 72.
— — thioharnstoff (Evans) 72.
— amido-diphenylharnstoff (Freund und König) 148.
— — phenylharnstoff (Schiff u. Ostrogovich) 585.
— amidrazon (Bamberger u. de Gruyter) 145.
— benzaldoxim (Dunstan und Luxmoore) 384.
— benzoylamidrazon (Bamberger und Witter) 145.
— chlorphenylhydrazin (v. Pechmann und Vanino) 506.
— diketohydrinden (Schwerin) 419.
— glutarsäureester, Einw. von salpetriger Säure (Baldracco) 728.
— glyoxylsäureanilid (Knorr und Reuter) 1149.
— salacetol (Eckenroth) 1067.
— sulfoacetamidinsäure (Eitner) 148.
— tolylnitrosamin (v. Pechmann und Frobenius) 770.
— trimethyldihydrochinolin (Ferratini) 1036.
Acetylen, Hydratation (Desgrez) 671. — Metallderivate (Keiser) 15; (Travers und Plimpton) 549. 761.
Acidbutyrometrie (Gerber) 978.
Acidum phosphoricum, Prüfung (Salzer) 1097.
Ackererden, Wertschätzung (Thoms) 1115.
Acokantheraarten (Lewin) 599.
Adenin (Krüger) 286. 287.
Adenylsäure (Kossel u. Neumann) 1158.
Adeps lanae, Chlorgehalt (Liebreich) 1090; (Arnold; Lohmann) 1091.
Ägyrin, künstl. Darst. (Bäckström) 185.
Äpfel-säure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728.
— zellsaftpektin (Bauer) 270.
Äsculinzucker (Schunk und Marchlewski) 1036.
Äthenylditolyltriamidotoluol (Green) 146.

Äther (Schobig) 882. — Versuche (Brandstätter) 1145.
— narkosen (Homeyer) 874.
Äthoxy-amidoacetylcymidin, Darstellung (Chem. Fabrik Bettenhausen etc.) 63*.
— benzylmalonsäure (Liebermann) 459.
— crotonsäureester (Claisen) 143.
— methylen-acetessigester (Claisen) 142.
— — acetylaceton (Claisen) 142.
— — malonsäureäther (Claisen) 143.
— phenyl-oxamsäure (Nicola) 419.
— — phtalaminsäure (Castellaneta) 27.
— — phtalimid (Castellaneta) 27.
— — succinimid, Darst. (Farbwerke) 1070*.
— senföl (Kwaysser) 82.
Äthoxyl-cumalindicarbonsäureäthylester, Einw. v. NH_3 (Guthzeit) 155.
— pyrondicarbonsäureäthylester, Einw. v. NH_3 (Guthzeit) 155.
Äthyl-äther, Darst. (Krafft) 146.
— alkohol, Best. kleiner Mengen (Prunier) 975. — Einw. von HCl (Cain) 371.
— allylcarbinol (Fournier) 580.
— aminrhodanat (Salkowski) 24.
— anilin, Quecksilberverbb. (Ruspaggiari) 502.
— benzol, Einw. d. Salpeters. (Konowaloff) 465.
— — asocyanessigsäure (Krückeberg) 1019.
— benzoyl-formoïn (Abenius) 765. 766.
— carbonat, magnetische Drehung (Perkin) 1110.
— dibutyryltartrat (Freundler) 890.
— dicaproyltartrat (Freundler) 891.
— diphenylmaleïnimid (Gysae) 24.
— dipropionyltartrat (Freundler) 890.
— divaleryltartrat (Freundler) 891.
— iso-carbostyril (Bamberger und Frew) 509.
— — cumarincarbonsäure (Bamberger u. Frew) 509.
— — diphenylharnstoff (Lengfeld u. Stieglitz) 903.
— jodid, Reaktionsgeschwindigkeit mit Äthylsulfid (Carrara) 459.
— methyl-glyoxalin (Gabriel u. Posner) 997.
— — harnstoff (Maquenne) 74.
— — imidazolon (Gabriel u. Posner) 997.
— natriumacetessigäther (de Forcrand) 1020.
— nitrosopropionat (Lepercq) 889.
— phenacetin (Hinsberg u. Treupel) 641.
— phenole (Béhal und Choay) 625.
— phenonaphtacridon (Schöpff) 38.
— phenylamidoguanidin (Pellizzari und Cuneo) 1025.
— phenylendiazosulfin, Verbb. (Jacobson und Janssen) 31.
— phyllotaonin (Schunck u. Marchlewski) 1159.
— propyl-amin (Schuftan) 998.
— — thioharnstoff (Schuftan) 998.
— pyridyliumhydroxyd (Meyer) 1055.
Äthoxyl-pyridyltrichloroxypropan (Schubert) 427.
— sulfid (Smith) 595. — Reaktionsgeschwindigkeit mit Äthyljodid (Carrara) 459.
— tartrate, alkal. (Fayollat) 8.
— weinsäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
Äthylen, Einw. d. Wärme (Lewes) 725.
— blau, Prüfung (Lenz) 483.
— diamin, Einw. auf die Anhydride zweibasischer Säuren (Anderlini) 1022; auf Dicarbonsäuren (Anderlini) 1023. — thermische Konstanten (Colson u. Darzens) 462.
— diphenylmaleïnimid (Gysae) 24.
— kohlenwasserstoffe, Verh. zu d. Chloranhydriden d. Säuren (Kondakoff) 1017.
Ätz-farben auf anilinschwarzem Grund (Oehler) 487*.
— natron, Darst. (Gossage u. Williamson) 615*.
— weifs auf anilinschwarzem Grund (Oehler) 487*.
Affinität, chemische (v. Than) 852.
Affinitäts-grad unlöslicher mineralischer Basen (Mijers) 546.
— gröfsen d. Basen (Lellmann und Liebmann) 718; (Bredig) 756. — d. Säuren (Lellmann und Liebmann) 714.
Agnin 217.
Agopyrin 217.
Agrikulturchemikerkongreſs, Verhandlungen 929.
Akkumulatoren, Platten (Hough) 803*. — zweckmäſsige Anordnung (Schmidt) 986.
Akonit-alkaloide (Dunstan und Harrison) 470. 775; (Dunstan u. Carr) 555. 556.
— säure, Pyrrolderivate (Ruhemann und Allhusen) 143. 464.
— — ester (Buchner u. Witter) 894.
Akonitin (Freund u. Beck) 555; (Dunstan, Freund u. Beck) 775. — Einw. von Jod u. Methyljodid (Dunstan u. Jowett) 1154.
Akridinreihe, Synthesen (Fischer u. Schütte) 276.
Alarmapparat, automatischer (Webster) 986.
Albumin, siehe: Eieralbumin.
Albuminoid-ammoniak, Best. (Mansfeld) 225.
— substanzen, Konst. (Fleurent) 158.
Albuminpapier, Auswässern (Grundy und Haddon) 652.
Albumosen (Schrötter) 45.
— präparate (Neumeister; Hildebrandt) 214.
Alcaloïdes, Formulaire (Bocquillon-Limousin) [597].
Aldehyde, aliphatische, Oxydation durch Salpeters. (Behrend und Schmitz) 67. — der aromatischen Reihe, Thioverbb. (Kopp) 74. — Einw. auf Nitrosokörper (Pinnow und Pistor) 735; von Salpeters. (Apetz u. Hell) 898. — neue Reaktionen

(Jaworowsky) 112. — Umwandlung in mehrwertige Alkohole (Apel u. Tollens) 1018.
Aldehydkollidin, Einw. v. Chloral (Schubert) 427.
Aldehydoguajakolcarbonsäure, Darstellung (v. Heyden Nachf.) 61*.
Aldoxime, fester Zustand (Bourgeois und Dambmann) 149. — der Paraffinreihe, Isomerie (Dunstan u. Dymond) 763. — Übergang in Säurenitrile (Hantzsch) 1107.
Aliphatische Reihe, Substitution (Herzfelder) 622.
Alizarin, Best. (Dreaper) 855. — Monoalkyläther (Schunck u. Marchlewski) 555.
— farbstoffe, amidierte, Darst. (Farbenfabriken) 752*.
Alkali, Darst. (Hargreaves u. Bird) 1039*.
— chloride, Elektrolyse (Oettel) 404.
— chromate, Fabrikation (Lunge) 608.
— metalle, Oxydation (Holt u. Sims) 1141.
— orthophosphate (Staudenmaier) 193.
— salze (Castner) 190*. — sulfosaure, Darst. (Chem. Fabriks-Aktiengesellschaft) 448*.
— silikat, Darst. (Reich) 1104*.
— vanadate (Friedheim) 723.
Alkalien (Pick) [885]. — Trennung (Fasbender) 409.
Alkaloïd, neues, im Kaffee (Palladino) 1155.
Alkaloide, Abscheidung aus Extrakten (Liljenström) 236. — Best. (Schwickerath) 700; in Cordex Granati (Stoeder) 606. — Furfurolreaktionen (Wender) 231. — gerichtlich-chem. Nachw. (Hilger u. Jansen) 114. — d. Kakaos (Kunze) 898. — Nachw. (Hilger und Jansen) 232. — d. Pereirorinde (Hesse) 43.
Alkaloidreagens, Mayer'sches (Schär) 842.
Alkohol, Best. im Biere (Tornoë) 600; im Weine (Bornträger) 605; der flüchtigen Öle (Bardy u. Béqard) 305. — Glucoside (Fischer) 73. — mehrwertige, Synthese (Tollens) 269.
Alkoholhefe, Adaptation, Flufss. (Sorel) 472.
Alkoholische Fll., Lagerung (Knapp) 750.
Alkoholvergiftung (Vas) 598.
Alkyl, Best. des am Stickstoff gebundenen (Herzig u. Meyer) 604.
— amidothiazole (Marchesini) 378.
— imido-methylthiobiazoline (Pulvermacher) 737.
— — thiobiazoline (Pulvermacher) 737.
— isoharnstoffe (Lengfeld und Stieglitz 903.
— naphto-chinoline (Doebner) 590.
— — cinchoninsäuren (Doebner) 589.
Allanit bei Gyttorp (Nordenström) 351.
Allo-furfurakrylsäure (Liebermann) 458.
— säuren, Bildg. (Liebermann) 458.
Allyl-alkohol, Benzoësäureäther (Freer) 71.
— alkohole, sekundäre (Fournier) 995.
— benzamid (Kay) 149.
Allyl-butallylmethylcarbinamin (Jacobi u. Merling) 415.
— camphelylsulfoharnstoff (Errera) 153.
— cinnamid (Kay) 149.
— dihydrochinazolin, Synthese (Stollberg) 208.
— imido-methylthiobiazolin (Pulvermacher) 738.
— — phenylthiobiazolin (Pulvermacher) 738.
— — thiobiazolin (Pulvermacher) 738.
— phtalimid (Kay) 149.
— succinimid (Kay) 149.
— thiosemicarbazid (Pulvermacher) 738.
Allylen, Hydratation (Desgrez) 1075.
Alphol 217.
Aluminium, Best. im Eisen (de Koninck) 523. — Dekorieren (Grüne sen.) 1131*. — Giftigkeit (Schmitz) 1062. — Nachw. (Neumann) 698. — Überziehen mit anderen Metallen (Dennstedt) 848*; (Neesen) 883. — Zuckerverbb. (Pickles) 487*.
— industrie 749.
— legierungen (Dagger) 609.
Alumnol 217.
Ameisensäure, Best. (Lieben) 356. — elektrische Leitfähigkeit (Ssaposchnikoff) 618.
Amide v. Na, K u. Li (Titherley) 819.
Amidinbasen, amidierte (Lellmann und Hailer) 27.
Amido-acetaldehyd (Fischer) 412.
— acetessigester (Gabriel u. Posner) 1061.
— acetonitril (Jay u. Curtius) 414; (Eschweiler) 764.
— acetophenon (Rousset) 899.
— — derivate, Darst. (v. Heyden Nachf.) 62*.
— alkylsalicylsäuren, Darst. (Küchler & Buff) 62*.
— antipyrin, Darst. (Farbwerke) 63*.
— azimidobenzol (Nietzki u. Prins) 273.
— azofarbstoffe, violette bis blaue, für Wolle aus p-Phenylendiamin, Darst. (Farbwerke) 256*.
— benzhydrole, Sulfosäuren (Kalle & Co.) 944*.
— benzenyl-toluylenamidin (Lellmann u. Hailer) 27.
— — xylylenamidin (Lellman u. Haier) 27.
— benzol-disulfoxyd (Limpricht) 769.
— — sulfinsäure (Limpricht) 769.
— benzyl-alkohol, Derivv. (Paal und Seaninger) 1028.
— — diphenylharnstoff (Paal u. Weil) 425.
— — tolylphenylharnstoff (Paal u. Weil) 426.
— capron-aldehyd (Wolffenstein) 278.
— — säure (Zellner) 673.
— carbamidothiophenol (Kwaysser) 33.
— chlorchinolin (Claus u. Schedler) 1084.
— crotonsäureanilid (Böhringer u. Söhne) 807*.

Amido-dichlorbenzol, Einw. von salpetriger Säure (Herschmann) 899.
— diphenylamin (Cassella & Co.) 1132*.
— diphenylmethan (Fischer u. Schütte) 276.
— guanidin (Pellizzari u. Cuneo) 1025. — Triazolderivv. (Thiele und Heidenreich) 23. — Verbb. mit Zuckerarten (Wolff) 998.
— isodurylsäurenitril (Küster u. Stallberg) 730.
— ketone, fette (Gabriel u. Posner) 997.
— kresolsulfos. (Köhler, K.) 1167*.
— mesitylendicarbonsäurenitril (Küster u. Stallberg) 731.
— naphtoësäure (Möhlau) 276.
— naphtol (Friedländer u. v. Zakrzewski) 907.
— — carbonsäure (Robertson) 81.
— — disulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 888*.
— — monosulfosäure (Böniger) 426. 427.
— — sulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 192*. 1133*; (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1132*.
— phenetol, Derivv. (Nicola) 418.
— phenol, Einw. von Phtalsäureanhydrid (Castellaneta) 26.
— — physiologische Wrkg. (Hinsberg u. Treupel) 641.
— — sulfosäure, Darst. (Öhler, K.), 367*. 1167*; aus Nitrosophenol, Darst. (Geigy & Co.) 366*.
— phenyl-äthylalkohol (Rousset) 899.
— — arsensulfid (Michaelis und Lösner) 505.
— — dihydrochinazolin, Synthese (Neuburger) 207.
— — urethan (Schiff u. Ostrogovich) 585.
— phenylendiazosulfid (Kwaysser) 33.
— phosphorsäure (Stokes) 814.
— phtalimid (v. Rothenburg) 767.
— propylpiperidon (Reissert) 1001.
— pyridin (Meyer) 1055.
— pyridincarbonsäuren (Philips) 907.
— thiophenol, Carbons. (Kwaysser) 33.
— toluchinon (Green) 76.
— triphenylmethan (Fischer u. Albert) 270.
Amidol 217.
Aminbasen d. Fettreihe, Darst. (Farbwerke) 1071*. — Oxydation mit Natriumsuperoxyd (Fischer u. Trost) 272. — Trennung primärer von sekundären und tertiären (Kossel u. Schlömann) 62*.
Aminsäuren, Bildg., thermische Vorgänge (Stohmann u. Langbein) 757.
Amine, aromatische, Oxychlorphosphine (Michaelis u. Schulze) 424. — der aromatischen Reihe, Diacetylderivv. (Ulffers und v. Janson) 420. — Nitrite (Noyes) 18. — sekundäre aromatische (Merz u. Paschkowezky) 26.
Amineprozeſs (Naylor) 1086.
Amino, siehe: Amido.
Amino-dimethylbutan, Derivv. (Eschert u. Freund) 25.
— nonansäure (Baruch) 372.
Aminol (Naylor) 1086.
Ammoniak, Best. (Ilosvay de Nagy Ilosva) 746; kleiner Mengen (Streng) 354. — Bildg. im Boden durch Mikroorganismen (Marchal) 97. — Gewinnung aus Ammoniumchlorid (Mond) 615*. — Nachw. (de Koninck) 1096.
— sodaprozeſs (Bale) 933.
Ammonium-sulfat, Darst. (Spence, F. M. und D. D. und Sisson) 616*.
— thiocarbamat, Einw. v. Halogenketonen (Marchesini) 144.
Amyl-benzoylformoïn (Abenius) 766.
— harnstoff (Schneegans) 323.
Amylen (Kondakoff) 1017.
— hydrat (Harnack und Meyer) 514.
— nitrosochlorid (Tilden u. Forster) 958.
Amyloine (Hiepe) 417.
Amylolyse im Magen (Hofmeister) 335.
Analyse, kolorimetrische (Lovibond) 1092. — quantitative, durch Elektrolyse (Classen) 436.
Analysenfehler, häufig vernachlässigte (Richmond) 1092.
Analytische Chemie, Fortschritte (Prescott) 103.
Anaspalin 217.
Anbauversuche (Pasqualini u. Sintoni) 837.
Anethol (Tilden u. Forster) 959. — Verb. mit Pikrins. (Ampola) 1029.
— Anhydro-anilakonitsäureäthylester (Ruhemann u. Allhusen) 143.
— bisdiketohydrinden (Wislicenus und Reitzenstein) 36.
— diaceton-carbamid (Traube) 493.
— — sulfocarbamid (Traube) 494.
— — thiosemicarbazid (Gabriel u. Posner) 997.
— enneaheptit (Apel u. Tollens) 1018.
— oxyvinylbenzoësäure (Bamberger und Frew) 509.
Anilide, diacidylierte (Kay) 148.
Anilido-benzylphenylharnstoff (Paal und Weil) 426.
— chlorameisensäureäthyläther (Lengfeld u. Stieglitz) 494.
— naphtochinonanil (Böniger) 427.
Anilin, Diacetylderivv. (Ulffers u. v. Janson) 420. — Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 703*. — Nitrierung (Bamberger) 680. — Oxydation (Mills u. Macfarlane) 937.
— oxychlorphosphin (Michaelis u. Schulze) 424.
— schwarz, Färben u. Drucken (Steiner) 1132*.
Aniline, substituierte, Einw. aromatischer Aldehyde (Kühling) 680.
Anis, Destillationsrückstände, Verdaulichkeit (Kühn, Köhler, Lösche u. Hötte) 1120.

Anisidin (Castellaneta) 26; (Diefenbach) 900. — Derivv. (Nicola) 418.
Anisylborsäure (Michaelis) 503.
Anaëroben, Plattenkulturen (Arens) 329.
Anstrich-farbe, wetterfeste u. feuerbeständige (Rasmussen) 983*. — feuer- und wasserbeständige (Schroeder) 984*.
— masse (Blancau, Ch.) 1168*. — nicht nachklebende (Müller) 983*.
Antacidin 217.
Anthracen-Cachou G (Kern & Sandoz) 938.
— disulfosäure, Darst (Soc. annonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis) 1167*.
— sulfosäure, Darst. (Soc. annonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis) 704*.
Anthrachinon, Monoureïd (Grimaldi) 773.
Anti-aldoxim (Platner u. Behrend) 1053.
— bacterin 217.
— benzinpyrin 217; (Kissling) 793.
— diphtherin 217.
— dysentericum 217.
— febrin (Ost) 652.
— fungin 217.
— phthisin 217.
— pyretica (v. Mering) 216.
— pyretische Wirkg., Theorie (Harnack) 1060.
— pyrin (Ost) 652. — Darst. (Farbwerke) 847*.
— rheumaticum 219.
— sepsin 218.
— septische Materialien (Wright) 1038*.
— spasmin 218.
— toxin 218.
Antimon, Trennung von As (Gooch und Hodge) 1165.
— erze, Reduktion (Alzugaray) 616*.
— nickel (Lovisato) 921.
— — glanz (Lovisato) 921.
Aorta, elastische Substanz (Schwarz) 287.
Apatit, Vork. im Gouvernement Norbotten (Lösstrand) 352.
Apo-atropin (Hesse) 43.
— chinen (Königs) 962.
— cinchen (Königs) 962.
— phyllit aus der Umgegend von Collo (Gentil) 564.
Apparat zur Dest. im Vakuum (Anderlini) 850. — für fraktionierte Destillationen (Otto) 709; (Volney) 985. — zur Gasentwicklung (Stavenhagen) 849. — Kipp'scher (Wolf) 849. — Orsat'scher (Petrzilka) 875; (Leybold) 972. — zur raschen Best. v. brennbaren Gasen (Pond) 840. — für Sublimationen (Oddo) 129. — zum Überhitzen v. Dämpfen (Bidet) 708.
Apparate für organ. Analysen (Leicester) 840.
Apyonin 218.
Arabinose (Stone u. Test) 201. — Derivv. (Stone) 201.
Arachis (Andouard) 82.
Arbeiten d. Versuchsstation Möckern (Kühn u. Kellner) 1119.
Arbutinzucker (Schunck und Marchlewski) 1036.
Arsen, Best. im Kupfer (Platten) 1097. — Nachw. u. Abscheidung bei Ggw. von Antimon u. Zinn (Gooch u. Hodge) 1165.
— molybdänsäuren (Meschoirer) 724.
— nickelglanz (Lovisato) 921.
— säure, volumetrische Best. (Hundeshagen) 876.
Arsenige Säure, Kaliumdoppelsalz mit Schwefels. (Stavenhagen) 816.
Arsenigsaures Kalium, Einw. auf Metallsalze (Reichard) 1046.
Arzneimittel, kohlenstoffhaltige, künstliche Darst. (Ost) 651. 1063. — neuere (Zipperer) 1066; Nebenwirkgg. und Intoxikationen (Friedländer) 216. 514.
Asaprol (Scheurer-Kestner) 444.
Aschenbestandteile, pflanzliche (von Lippmann) 910.
Asparagin (Sakurai) 1151. — Bedeutung für d. Ernährung d. Herbivoren (Weiske) 102. — homologes (Körner u. Menozzi) 462. — Nachw. u. Verh. im Organismus (Lewinsky) 53.
— säure (Sakurai) 1151.
Asphaltiermischung, verbesserte (Lockwood) 702*.
Atacamit (Lacroix) 921.
Atomgewichte (Hinrichs) 711. — System (Hinrichs) 813. — wahrscheinlicher Wert (Thomsen) 1045.
— bestimmungen (Clarke) 809. 1110.
Atropaalkaloide (Hesse) 42.
Auflösen, Temperaturveränderungen (Rosenfeld) 760.
Auramin, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 127*.
Auramine (Stock) 204.
Aurin (Herzig u. v. Smoluchowski) 900.
Ausscheidungen, feste, Menge flüchtiger Schwefelverbb. (Niemann) 161.
Ausstellung der königl. technischen Versuchsanstalt (Martens) 359.
Austern, Ursachen d. Grünwerdens (Chatin u. Münts) 384. 432.
— teiche, Parage (Chatin u. Müntz) 432.
Auswitterungen v. Ziegelsteinmauern (Helm) 1084.
Auswurf, Farbenreaktionen (Schmidt) 176.
Autodigestion (Schwiening) 1112.
Axinit v. Bourg d'Oisans (Jannasch und Locke) 838; (Offret u. Gonnard) 183.
Azelainsäure, Synthese (Hawort u. Perkin jr.) 374.
— anhydrid (Anderlini) 1144.
Azimide (Nietzki u. Prinz) 273.
Azimidotoluol, Oxydation (Bladin) 28.
Azo-benzol, Einw. von Brom (Armstrong) 28. — Struktur (Mills) 466.

Azo-benzolcarbonsäure (Paal und Lücker) 422.
— carbonester (Curtius u. Heidenreich) 864.
— farbstoffe aus Amidophenolsulfos., Darst. (Öhler) 368*; (Brooke, Simpson, Spiller u. Green) 702*. — aus Triamidoazobenzol (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 488*. — aus diazotierter Amidophenolsulfosäure, beizenfärbende, Darst. (Öhler) 368*. — mit Phenylendiamindisulfosäuren, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1132*. — rote, violette bis blaue, aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure (Farbenfabriken) 1134*. — schwarzfärbende, Darstellung (Cassella & Co.) 192*. — Verbesserungen in d. Darst. (Read, Holliday & Sons u. Elbel) 191*.
— körper, gemischte (Bamberger u. Kuhlemann) 272.
— naphtalin (Bamberger) 736.
— nitromethylphenyl (Bamberger) 382.
— reihe, Isomerie (Hewitt) 273.
Azotierung tierischer Fasern (Obermayer) 887*.

Backsteine, Anflug (Böttinger) 530.
Bacillen d. Milzbrandes (Caro) 164. — d. Typhus (Pick) 165.
Bacillus, neuer gasbildender (Gärtner) 329. — pyocyaneus (Jakowski) 475; Einw. v. Licht u. Kälte (d'Arsonval u. Charrin) 474.
Bacterium coli commune (Fremlin) 162.
Bäder, heiße, Einfl. auf den menschlichen Organismus (Topp) 513.
Bakterien, Atmungsfiguren (Beijerinck) 473. — d. blauen Eiters (Jakowski) 475. — Charakterisierung (Burri) 165. — Einfl. d. Alkaleszenz des Nährbodens auf das Wachstum (Hesse) 167. — diastatische Wrkg. (Cavazzani) 163. — in Kleidungsstücken (Seitz) 913. — makroskopische Reaktionen (Gottstein) 168. — d. Milch (Weigmann und Zirn) 166. — physiologische Wirkg. d. lösl. Prodd. (Salvioli) 1006. — thermogene, als Erzeuger der Selbsterhitzung (Hanausek) 475. — zwei neue aus Rheinwasser (Burri) 165.
— färbung d. Fleisches (Bordoni-Uffreduzzi) 914.
— fieber (Centanni) 598. — Stoffwechselprodd. (Charrin) 389.
— gehalt d. Badewassers (Edel) 162.
Bakteriologie, Beziehungen zur chemischen Wissenschaft (Frankland) 825.
Bakteriologische Technik (Lunkewicz) 330.
Bakterium, Escherich's (Almquist) 168.
Baldrianöl, flüchtige Kohlenwasserstoffe (Oliviero) 327.
Ballistit (Jansen) 989.
Barium, Atomgewicht (Richards) 719. 819. 950. — Best. geringer Mengen (Hillebrand) 697. — Fällung als Sulfat (Browning) 106. — volumetrische Best. (Vizern) 106. — weitverbreitetes Vorkommen in Silikatgesteinen (Hillebrand) 920.
Barium-carbid (Moissan) 856.
— chlorid, Analyse (Richards) 950.
— hydroxyd, Darst. (Taquet) 486*.
— sulfat, Fällung (Sleeper) 523.
Barsilowsky's Base, Konst. (Green) 146.
Barytbrechweinstein (Maumené) 138.
Basalte v. Kula (Washington) 923.
Basen, elektrolytische Abscheidung (Vautin) 1039*. — nitrierte, Darst. aus Benzylidenverbb. primärer aromatischer Monamine (Farbenfabriken) 752*. — organ., jodhaltige stickstofffreie (Hartmann und Meyer) 550. — ungesättigte, Verh. gg. Chlorwasserstoff (Jacobi u. Merling) 415.
Bauchspeicheldrüse, Physiologie u. Pharmakologie (Becker) 336.
Baumblätter als Viehfutter (Girard) 347.
Baumwoll-azofarbstoffe (Farbenfabriken) 1134*.
— farbstoffe, substantive, aus Thioamidbasen (Farbenfabriken) 942*.
— saatmehl, Verdaulichkeit (Kühn, Köhler, Mielcke u. Pasche) 1119.
— samenöl, Nachweis (Mailliau) 441; im Schweinefett (Bevan) 929.
Baumwolle, Echtfärbung mit Benzidinfarbstoffen (Weber) 982.
Behenolsäure, Spaltung (Baruch) 373.
Beizenfarbstoffe, Darst. durch Reduktion d. Tetranitroanthrachrysons (Farbwerke) 943*.
Beizmittel beim Färben u. Drucken (Pickles) 487*.
Belichtung u. chem. Wrkg. (Abney) 126.
Belladonnin (Hesse) 43.
Benz-aldoxim (Dunstan u. Luxmoore) 383.
— amid (Fischer) 412.
— hydrylhydroxylamin (Platner u. Behrend) 1054.
Benzal-amidophtalimid (v. Rotenburg) 767.
— biuret (Biginelli) 823.
— — amidocrotonsäureäther (Biginelli) 823.
— carbohydrazid (Curtius u. Heidenreich) 423.
— semicarbazid (Thiele u. Stange) 424.
Benzenyl-amidoxim (Bamberger) 382.
— hydrazidin (Pinner) 999.
Benzil, Diphenylhydrazon (Smith u. Ransom) 773. — Einw. auf Benzylamin (Japp u. Davidson) 733.
— dioxim, Reduktionsverss. (Feist) 468.
— oximhydrazoncarbonsäure (Auwers und Clos) 1082.
— tropeïn (Petit u. Polonovsky) 158.
Benzin, Prüfung auf Reinheit (Schambach) 123.
Benzo-isopyrazolon (v. Rotenburg) 955.
— parakresol 218.
— phenonoxim (Platner u. Behrend) 1054;

aus Bisnitrosylbenzhydryl (Platner und Behrend) 1053.
Benzo-resin (Tschirch) 53.
— resinol (Tschirch) 52.
Benzoësäure, Geruch (Passy) 679.
— sulfinid, Einw. v. PCl_5 (Remsen) 28.
Benzoin, Alkylderivate (Fischer) 35. — Hydrazone (Smith u. Ransom) 778.
Benzol, Einw. der Salpeters. (Konowaloff) 464. — Gewinnung bei d. Verkokung d. Steinkohlen (Donath) 310. — Konst. (Claus) 202; (Bayer) 496; (Brühl) 1025. — Molekularstruktur (Diamand) 495.
— azo-cyanessig-ester (Krückeberg) 1019.
— — — säure (Krückeberg) 1020.
— — phenol (Hewitt) 278.
— — phenylphenylimidothiobiazolin (Freund u. König) 148.
— diazoanilindiazobenzol (v. Pechmann u. Frobenius) 771.
— hydrazin, Derivv. (Hinsberg) 734.
— kern (Vaubel) 1049.
— sulfamid, Derivv. (Hinsberg) 734.
— sulfo-diazobenzolamid (Hinsberg) 734.
— — hydrazidoacetal (Fischer u. Hunsalz) 413.
— — methylphenylhydrazid (Bamberger) 584.
— — nitramid (Hinsberg) 734.
— — säure, Einw. auf Kaliumjodid (Kastle u. Hill) 764.
Benzoyl-acetalamin (Fischer) 412.
— aceton-guanidin (Evans) 72.
— — harnstoff (Evans) 72.
— äthylthiophen (Marcusson) 20.
— camphelamin (Errera) 153.
— chitenin (v. Bucher) 41.
— diketohydrinden (Schwerin) 419.
— formoin (Abenius) 765.
— halogenamide (Linebarger) 865.
— indoxazen (List) 35.
— phenylhydrazin (Bamberger) 383.
— thiooxybenzaldehyd (Kopp) 75.
— thiosalicylaldehyd (Kopp) 75.
— tolylnitrosamin (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
Benzyl-aconitimid (Giustiniani) 1031.
— adenin (Krüger) 286.
— amidoessigsäure, Äthyläther (Mason u. Winder) 550.
— amin, Derivv. (Giustiniani) 1030. — Einwrkg. auf Chloressigsäureäthyläther (Mason und Winder) 550. 767. — Kondensationsprodd. mit aromatischen Aldehyden (Mason u. Winder) 550. 767.
— citrimid (Giustiniani) 1030.
— hydrastamid (Freund u. Lutze) 41.
— hydrasteïn (Freund u. Lutze) 40.
— hydrastimid (Freund u. Lutze) 41.
— hydrastin (Freund u. Lutze) 40.
— hydrazoncarbonsäuren (Auwers u. Clos) 1082.
Benzyl-hydrazone, Carbonss. (Auwers und Clos) 1082.
— lophin (Japp u. Davidson) 733.
— phenonaphtacridon (Schöpff) 38.
— phenylnitrosamin (Bamberger) 1052.
— tartraminsäure (Giustiniani) 1030.
— thioharnstoff (Spica) 384.
Benzyliden-amidotriphenylmethan (Fischer u. Albert) 720.
— benzylamin (Mason u. Winder) 550.
— diketohydrinden (Wislicenus u. Reitzenstein) 36.
— trimethyldihydrochinolin (Ferratini) 1036.
— verbindungen, aromatische Nitrile (Farbenfabriken) 752*.
Bergamiol 218.
Bernsteinsäure, Einw. des Essigsäureanhydrids (Magnanini und Bentivoglio) 1018. — Wassergehalt d. Calciumsalzes (Milojkovič) 319.
— rhodamine, tetraalkylierte, Überführung in höher alkylierte Farbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 887*.
Beryllvorkommen, neues, v. Elba (Busatti) 351.
Betaïn d. Triphenylphosphins (Michaelis u. v. Gimborn) 505.
Bier (Vogel u. Luff) 125; (Jalowetz) 360. — Best. d. Alkohols (Tornoč) 600; des Eiweifses (Delbrück) 846. — Eiweifskörper (Wahl und Hantke) 788. — hygienische Eigenschaften u. Fälschungen (Rochard) 342. — Zers. durch Kochen (Elion) 445.
hefeextrakt, alkoholisches (de Rey-Pailhade) 472.
— treber als Futter (Och) 562. — Unters. (Amthor) 933. — Verdaulichkeit (Kühn, Gerver, Kisielinsky u. Schmidt; Kühn, König u. Böttcher) 1119.
— würze, Eiweifskörper (Wahl u. Hantke) 788. — Zersetzung durch Kochen (Elion) 445.
Bilirubin (Hammarsten) 910. — Best. in d. Galle (Jolles) 976.
Bilsenkraut, Samen (Schwanert) 1048.
Biolin (Niemitowicz) 909.
Bis-alkylidenbasen (Claus) 1153.
— diazo-benzolanilid (v. Pechmann und Frobenius) 771.
— — toluoltoluid (v. Pechmann u. Frobenius) 771.
— — verbindungen, aromatische (v. Pechmann u. Frobenius) 771.
— diketohydrinden (Nathanson) 37.
— methylenisochinolin (Claus) 1154.
— nitrosylbenzhydryl (Platner u. Behrend) 1054.
— phenyl-diketohydrinden (Nathanson) 37.
— — triazol (Fischer u. Müller) 423.
Bisquit, Sterilisation beim Verlassen des Ofens (Balland u. Masson) 178.

Bitter-salzkrystalle (Jeremjeff) 351.
— stoffe (Bókai) 1068. — narkotische (Hilger u. Jansen) 114; Nachweis (Hilger u. Jansen) 232.
Biuramine (Maquenne) 74.
Biurimide (Maquenne) 74.
Blasengalle (Hammarsten) 910.
Blausäure, Best. (Denigès) 355; (Glücksmann) 976; in den offizinellen Wässern (Glücksmann) 1100.
Blei, Best. (Kreichgauer) 603. — Metallurgie (Hannay) 1127. — volumetrische Best. (Bayrac) 108.
— chlorid, kolloidales (Van de Velde) 317.
— chromat, hygienische Unterss. (Lehmann) 87.
— glätte, Darst. (Kilpatrick) 1040*.
— salz, Löslichkeit in Zuckerlsgg. (Stern u. Hirsch) 606.
— schwärze, Darst. (Ripley) 1039*.
— triäthyl, Darst. (Ghira) 72.
— vitriol (Lacroix) 921.
— weifs, Darst. (Waller u. Sniffin; Smith u. Elmore) 365*; (Matthews und Road) 616*; (Waller u. Sniffin) 848*; (Waller) 1131*. — Fabrikation (Walton) 1040*.
Bleicherei (Goppelsroeder) 884.
Bleichverfahren, neues (Sahlström u. Parr) 703*.
Blueït (Emmens) 186.
Blut, arterielles und venöses (Hamburger) 284. — chem., Beschaffenheit bei pathologischen Zuständen (Biernacki) 781. — diastatisches Ferment (Bial) 85. — Einw. d. Zinks (Grahe) 636. — gesunder und kranker Menschen, Zus. (v. Jaksch) 54. — morphologische Veränderungen nach entfernter Milz (Tschistowitsch) 1111. — Natur u. Bindung d. Basen und Säuren (Zuntz) 174. — postmortale Veränderungen (Falk) 592. — spektroskopische Beobachtungen (Menegazzi) 431. — Ursache des Flüssigbleibens bei der Erstickung (Corin) 510. — Veränderungen im Hochgebirge (Egger) 335. — vermeintliches glykogenes u. glykolytisches Vermögen (Paderi) 510. — Vork. v. Neurin (Zuco u. Martini) 1160.
— analysen (Hamburger) 284.
— antitoxine, Gewinnung (Behring) 337.
— farbstoff, Einw. d. Zinks (Grahe) 636.
— gerinnung (Lilienfeld) 285; (Arthus) 592.
— körperchen, Permeabilität (Hamburger) 284. — Zus. (Biernacki) 782.
— plasma, diastatische Wrkg. (Cavazzani) 825.
— sauerstoff, Best. (Novi) 1010.
— serum (Mörner) 333.
— stillendes Mittel (Wright) 210.
— titration, Methodik (Loewy) 174.
— zellen d. Menschen, Stickstoffgehalt d. roten (v. Jaksch) 782.
Bluten d. Pflanzen (Wieler) 52.
Boden, Einfl. d. Klimas (Hilgard) 970. — Fruchtbarkeit (Borzuchowski) 559. — Permeabilität für Luft (Wollny) 693.
— arten d. Provinz Limburg (Smets und Schreiber) 346.
— untersuchung, rationelle (Gilbert) 836.
Böden, chem. und physikalische Unters. (Hilgard) 558.
Boracit (Aganonof) 351.
Borax, Darst. (Chemische Fabrik Bettenhausen etc.) 64*. 486*.
Bor-kohlenstoff (Moissan) 815.
— säure, Darst. (Chemische Fabrik Bettenhausen etc.) 64*. 486*. — mafsanalytische Best. (Barthe) 603. — Nachw. (Kulisch) 656.
— verbindungen, aromatische (Michaelis) 502. — Molekularvolum (Ghira) 372. 455.
Borneol, acyklische Isomeren (Barbier) 80. 205.
Borneole, synthetische (Bouchardat u. Lafont) 470.
Brasilin (Schall) 628; (Herzig) 909.
Braunstein, Best. (Ullmann) 878.
— regenerierung (Wiernik) 1125.
Brechung, atomistische, einiger Elemente (Ghira) 1042.
Brechungsvermögen d. phenylierten Basen (Zecchini) 372.
Brennstoffuntersuchung (Fischer) 249.
Brenz-katechin, Darst. v. Kohlensäureestern (v. Heyden Nachf.) 805*.
— schleimsäure, Brechungsvermögen (Gennari) 764.
— traubensäure, Bildung (Otto) 890. — Einw. v. Diazobenzol (Bamberger und Müller) 381. — Phenylhydrazinderivat (Apetz u. Hell) 898.
Brillant-Alizarinblau G (Farbenfabriken) 938.
Brom-lapachol, Darst. und Eigenschaften (Hooker) 205. 468.
— oxybenzoësäure, Darst. (Merck) 61*.
— oxychinolinanasulfosäure (Claus) 808*.
— propylphenyläther, Einw. von Natrium (Salonina) 270.
Bromoform, Darst. (Fromm) 671.
Bronze, Analyse (de Benneville) 699.
Brot, eiweifsreiches (Ebstein) 89. — Fettbest. (Weibull) 930. — hygienische Studien (Lehmann) 89. 518. 785. — innere Temperatur (Balland; Girard) 89. — Sterilisation beim Verlassen des Ofens (Balland u. Masson) 178.
— arten, Verh. im menschlichen Organismus (Menicanti u. Prausnitz 593; (Prausnitz) 594.
— bereitung, chem. (Villon) 89.
— frage (Weiske) 1008.
Brucin, Nachw. (Hilger und Jansen) 114.
— physiologische Wrkg. (Reichert) 290.
Buchnufskuchen (Pfister) 1117.
Bürette, hängende (Eiloart) 986.

Buratit (Lacroix) 921.
Butantetracarbonsäuren, stereoisomere (Auwers u. Jacob) 1077.
Butter, Absorption von Jod (Zenoni) 978. — Best. der flüchtigen Fettss. (Cantoni und Carcano) 978; des Schmelzpunktes (Mayer) 234. — Fälschung (Joulaud) 917; mit fremden Fetten (Cavalli) 298. — Feststellung d. Wassergehaltes 305. — kryoskopische Analyse (Garelli u. Carcano) 234. — nähere Zus. (Richmond) 357. — Prüfung auf Margarinezusatz (Bünte) 527. — Ranzidität (Sigismund) 914. — Ranzigwerden u. Säurezahl (v. Klecki) 646. — Schmelzprobe (Reich) 235. — Wassergehalt (Hofmeister) 528; (du Roi) 645; (Weigmann) 914. — von Ziegen (Gutzeit) 180. — Zus. (Klusemann) 646.
— fett, Unters. (Pizzi) 142. — Veränderungen (v. Raumer) 118.
— refraktometer (Mansfeld) 528.
— säure, aromatische Sulfone (Brugnatelli) 896.
— sorten, käufliche (Viollette) 179.
Butyl-alkoholgärung (Beijerinck) 963.
— chloral (Tarugi) 1021.
— — acetamid (Tarugi) 1021.
— — benzamid (Tarugi) 1021.
— — formamid (Tarugi) 1021.
— dibutyryltartrat (Freundler) 891.
— dipropionyltartrat (Freundler) 890.
— divaleryltartrat (Freundler) 891.
— ferment (Beijerinck) 963.
— harnstoff (Schneegans) 323.

Cadaverin (Obermayer u. Karry) 825.
Cäsium-Kadmium, Haloide (Wells und Walden) 11.
— Kupferbromide (Wells u. Walden) 12.
— Kupferchloride (Wells u. Dupee) 11.
— Kupferchlorüre (Wells) 12.
— Zink, Haloide (Wells u. Campbell) 11.
Caffeïn, Trennung und Best. (Kunze) 399. — Trennung vom Theobromin (Brunner) 932. — Siehe: Coffeïn.
— sulfosäure (Heinz und Liebrecht) 215. — Salze, Darst. (Farbwerke) 1072*.
Calcium, volumetrische Best. (Vizern) 106.
— carbid (Moissan) 719.
— carbonat, phosphorhaltiges, Reinigung (Braconier) 64*.
— glycerinphosphat (Portes und Prunier) 1065.
— phosphat, Trennung (Seeliger) 107.
— sulfat, Einw. auf organ. Stoffe (Manceau) 516.
Calorimetrische Unterss. (Stohmann) 618. 757.
Campecheholzextrakt, Prüfung (Donath) 657.
Camphar 218.
Camphel-alkohol (Errera) 153.
— amin (Errera) 153.
Camphelen (Errera) 154.
Camphelyl-ammoniumcamphelyldithiocarbamat (Errera) 154.
— isosulfocyanat (Errera) 154.
Camphen (Bouveault) 629. 632.
— derivate, halogenhaltige (Marsh und Gardner) 1034.
Campher (Bouveault) 632. — Konst. (Bredt) 324.
— aminsäure (Hoogewerff und van Dorp) 552; (Noyes) 906.
— gruppe (Oddo) 37.
— reihe, Stereoisomerie (Bouveault) 629.
— säure (Noyes) 906. — Derivate (Hoogewerff und van Dorp) 552. — Einw. von Kali (Crossley u. Perkin jun.) 1062.
Camphocarbonsäureäther (Minguin) 37.
Campholalkohol (Errera) 153.
Campholen (Guerbet) 507.
Camphoid 218.
Canadin (Schmidt) 1058.
Cancroin 218.
Cangoura (Kobert) 211.
Cannaben (Vignolo) 1157.
Cannabindon (Kobert) 1156.
Cannabis sativa, Samen (Frankfurt) 231.
Capronitril (Apetz und Hell) 898.
Caprylen (Tilden u. Forster) 959.
Carballylsäureester (Ruhemann u. Allhusen) 148.
Carbamidothiophenol (Kwaysser) 32.
Carbaminthioglykolsäure (Smith) 595.
Carbizine, Konst. (Harries u. Loewenstein) 867.
Carbo-diphenylimid (Schall) 273.
— ditolylimid (Schall) 273.
— hydrazid (Curtius u. Heidenreich) 422.
Carbonylverbindungen, Brechungsvermögen (Nasini u. Anderlini) 665.
Carborundum (Mühlhäuser) 7; (Volkmann) 815. — Härte (Kunz und Huntington) 183.
Carboxyl, Ersatz durch Amid (Curtius) 866.
— phenylhydrazoncyanessigsäure (Krückeberg) 1020.
Carburationsfrage (Bunte) 610.
Carcinomatöse, Ausscheidung d. Chloride (Schöpp) 213.
Cardin 218.
Carmin-rot (v. Miller und Rhode) 48.
— säure (v. Miller und Rohde) 46.
Carnallit (Löwenherz) 1106.
Carnaubawachs (Villon) 251.
Carvo-Tanaceton (Semmler) 897.
Carvoxim (Baeyer) 905.
Caseïn (Béchamp) 326. 633. — Best. in d. Kuhmilch (Van Slyke) 283. — peptische Verdauung (Willdenow) 336.
Catgut, Sterilisation (Répin) 1060.
Cathartinsäure d. Senna (Jensch) 40.
Caviar, Verfälschung (Niebel) 1090.

Cellulose, lösliches Derivat (Cross, Bevan u. Beadle) 365*. — Lösungsmittel (Hanausek) 864.
Cellulosen (Cross, Bevan und Beadle) 23. — der Gramineen (Smith) 1152.
Cement, Scott'scher (Giorgis) 750.
Cer, Trennung von Lanthan und Didym (Bricout) 408.
— dichromat (Bricout) 408.
Cerealienkörner, Verdaulichkeit und Nährwert (Weiske) 433.
Cerebrin 218.
Cerin bei Gyttorp (Nordenström) 351.
Cerit (Gibbs) 180.
Chamberlandfilter (Guinochet) 168. — Reinigung (Lacour) 688.
Chavigol (Grimaux) 326.
Cheddarkäse (Van Slyke) 295.
Chelen 218.
Chelidonium majus (Orlow) 222.
Cholilysin (Orlow) 222.
Chemie, anorgan. Unterricht (Dougal) 5. — wie wird sie am besten gelehrt (Mabery) 5.
Chenopodin (Baumert u. Halpern) 294.
Chenopodium album (Nährwert d. Samens (Baumert und Halpern) 293.
Chilesalpeter, Gehaltsgarantie (Jones) 97; (Gilbert) 603.
Chinaalkaloide, neue Verbb. mit Äthyljodid (Skraup u. v. Norwall) 686.
Chinaldin (Gysae) 24.
Chinazolin, Synthese (Paal) 205.
— reihe, Isomerie (Paal u. Weil) 425.
Chinen, hydrolytische Spaltungen (Königs) 961.
Chinidindijodäthyl (Skraup u. v. Norwall) 687.
Chinin (Ost) 652. — Einw. auf den Stoffwechsel (v. Noorden u. Zuntz) 1161. — gerbsaures (de Vrij) 649. — thermische Konstanten (Colson und Darzens) 462.
— äthyljodid (Skraup u. v. Norwall) 686.
— säure, Halogenalkylate (Stohr) 428.
Chinit (Bayer) 496.
Chinolinaminsäure (Philips) 907.
Chinoline, hydrierte, Oxydation (Tafel) 908.
Chinolinsäure, saures Kupferxalz (Boeseken) 387.
— — imid (Philips) 907.
Chinon, Einw. von Chlorkalk u. v. unterchloriger Säure (Zincke) 774. — Monoureïd (Grimaldi) 773.
— derivate (Hooker und Carnell) 384; (Hooker u. Walsh jun.) 956. 1081.
— dinitranilid (Leicester) 76.
— dinitrotoluid (Leicester) 76.
— homofluorinden (Leicester) 76.
— nitranilid (Leicester) 76.
— nitrotoluid (Leicester) 76.
Chinone, Einw. d. Harnstoffes (Grimaldi) 773.
Chitaminsäure (Fischer u. Tiemann) 377.
Chitarsäure (Fischer u. Tiemann) 377.
Chitenin (v. Bucher) 41.
Ch tenol (v. Bucher) 41.
Chitonsäure (Fischer u. Tiemann) 377.
Chlor, Best. kleiner Mengen in Fetten (Benedikt und Zickes) 1096. — Darst. (Wallis) 64*; (Caro) [363]; (Scott) 1103*. — Entwicklung aus Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd (Mac Leod) 576. 814. — Gewinnung aus den Abwässern der Sodafabrikation (Cosnett, Bonnison, Hayes und Smallwood) 615*. — Gewinnung aus Ammoniumchlorid (Mond) 615*. — technische Darst. (Bale) 933.
— anilsäure (Zincke u. Schaum) 678.
— bromoxyhydrozimmtcarbonsäure (Zincke und Schmidt) 775.
— calcium-lösungen, Eigenschaften (Pickering) 135. 540.
— — rohr (Anderlini) 850.
— chinolin (Claus u. Schedler) 1034.
— — sulfosäure (Claus u. Schedler) 1035.
— chinonoxim, Benzoyläther und Methyläther (Kehrmann) 506.
— dithiënyl (Töhl u. Eberhard) 417.
— nitrosodimethylbutan (Thiele) 581.
— oxychinolinanasulfosäure (Claus) 808*.
— pentabromdithiënyl (Töhl u. Eberhard) 417.
— phenole, desinfizierende Wrkg. (Karpow) 515.
— schwefel, Einw. auf den Organismus (Lehmann) 784.
— stickstoff (Seliwanow) 949.
— thiophen, Einw. v. kons. Schwefelsäure (Töhl und Eberhard) 417.
— — sulfosäure (Töhl u. Eberhard) 417.
— wasserstoff, Elektrolyse (Meyer) 947. — Gewinnung aus Ammoniumchlorid (Mond) 615*. — magnetische Drehung (Perkin) 260. 451.
— alamid 218.
Chloralose 218; (Hanriot und Richet) 72. 1067; (Petit u. Polonovski) 651.
Chloral-formamid, Nebenwrkgg. (Friedländer) 216.
— hydrat, Prüfung (Hirschsohn) 439.
Chloride, Best. in organ. Stoffen (Meillère) 1164.
Chloroform, Ausscheidung durch d. Harn (Vitali) 58. — Prüfung (Dott) 525. — Veränderung durch Licht (Binz) 219.
Chlorol 218.
Chlorophyll (Liesegang) 636; (Schunck u. Marchlewski) 1158.
Chlorophyllan (Schunck und Marchlewski) 1159.
Chloryl 218.
— succinimid (Seliwanow) 950.
Cholera, bakteriolog. Diagnose (Maassen) 967. — Immunisierung (Pfeiffer u. Issaeff) 1084. — künstl. Immunität (Issaeff) 873. — eine Nitritvergiftung (Pasqualis und Opocher) 516.

Cholera-bacillen, Wirksamkeit v. Sozojodolpräparaten (Dräer) 164; (de Giaxa und Lenti) 330.
— bakterien, Biologie (Sondermann) 391. — Einw. v. Wein und Bier etc. (Pick) 165. — Überwintern (Garschinski) 475. — Verhalten gegen Milch (de Haan u. Huysse) 968. — Verhalten in Milch und Molkereiprodd. (Weigmann und Zürn) 968. — Verh. im Torfmull (Fränkel u. Klipstein) 171.
— infektion d. Meerschweinchen (Sobernheim) 331.
— kulturen in Hühnereiern (Zenthöfer) 872.
— rotreaktion (Spiegel) 162.
— studien an Meerschweinchen (Kolle) 871.
— vibrio (Sabolotny) 968.
— vibrionen, Verhalten im Taubenkörper (Salus) 688. — Wirkung niederer Temperatur (Wunkow) 891.
Cholesten (Mauthner u. Suida) 911.
Cholesterin (Mauthner u. Suida) 911.
Cholin des Triphenylphosphins (Michaelis und v. Gimborn) 505.
Chrom, Zuckerverbb. (Pickles) 487*.
— säure, käufl. (Sander) 439. — Trennung v. der Vanadinsäure (v. Klecki) 230.
Chrysen (Graebe) 960.
Chrysin (v. Kostanecki und Weber) 150; (v. Kostanecki) 158; (Darier) 428.
Chryso-fluoren (Graebe) 960.
— phansäure (Kobert) 472.
— physcin (Kobert) 472.
Cider, hygienische Eigenschaften u. Fälschungen (Rochard) 342.
Cinchen, hydrolytische Spaltung (Königs) 961.
Cinchonidinäthyljodid (Skraup u. v. Norwall) 686.
Cinchonifin (Jungfleisch u. Léger) 741.
Cinchonin (Freund u. Rosenstein) 41. — Konst. (v. Miller und Rhode) 1056. — neues Isomeres (Jungfleisch u. Léger) 325.
— jodäthyl (Skraup u. v. Norwall) 686.
Cineol (Baeyer) 152.
Cinnamol 218.
Citrakonsäure, Umwandlung in Mesakons. (Franz) 1078. — Spaltung (Le Bel) 966.
— ester (Körner u. Menozzi) 462.
— — und Diazoessigester (Buchner und Dessauer) 894.
Citral (Hefelmann) 46. — Darst. (Haarmann u. Reimer) 807*.
— oxim (Tiemann u. Semmler) 151.
— reihe, Verbb. (Tiemann u. Semmler) 151.
Citrazin-amid (Easterfield u. Sell) 201. — Umwandlung in Phenylpyrazoloncarbons. (Ruhemann u. Allhusen) 632.
— säure (Easterfield und Sell) 201. 462; (v. Lippmann) 322.
Citrazinylalkohol (Easterfield u. Sell) 201.
Citronellon (Hefelmann) 46.
— nachtocinchoninsäure (Doebner) 590.
Citronen-öl (Ladell) 327.
— säure, Zers. durch d. Sonnenlicht (Seekamp) 858.
— saft (Stroschein) 1072*.
Citrylnaphtocinchoninsäure (Doebner) 590.
Coca, Extrakt (Allison) 803*.
Cocaïnchlorhydrat, Schmelzpunkt (Hesse) 45.
Cochenillefarbstoff (v. Miller u. Rhode) 46.
Cocosöl, Prüfung (Maillian) 441.
Codeïn (Göhlich) 1058. — Anw. (Preininger) 216. — Umwandlung in Morphin (Ost) 1063.
Coffeïn, siehe: Caffeïn.
Coffearin (Palladino) 1155.
Coniin (Ost) 651; (Schorm) 1083. — reines (Ladenburg) 870.
Convolvulin (Kromer) 634.
— säure (Kromer) 635.
Cordit (Jansen) 939.
Corydalin (Dobbie u. Lauder) 387.
Corydalsäure (Dobbie u. Lauder) 387.
Cotoin (Hesse) 1055. — Konst. (Ciamician u. Silber) 550.
Cotorinde, krystallisierbare Stoffe ders. (Hesse) 1055. — neuer Bestandteil (Ciamician u. Silber) 868.
Cotorindenstoffe (Hesse) 158.
Crelium 218.
Croceïn-Scharlach 10 B (Farbenfabriken) 988.
Croton-laktone, substituierte (Hill u. Cornelison) 858. 953.
— oleïnsäure (Robert u. Siegel) 224.
— säure (Tilden u. Forster) 959.
Crystallin 218.
Cucurbitaceen, Lokalisierung der aktiven Substanzen (Braemer) 173.
Cumaron, Synthese (Komppa) 274.
Cumylendiazosulfid (Jacobson u. Ney) 32.
Cupriammoniumdoppelsalze (Richards und Shaw) 198. 410.
Curcinoleïnsäure (Robert u. Siegel) 224.
Cyan-acetophenon, Verh. zu Hydroxylamin (v. Rothenburg) 1028.
— acetyl-amidophenetol (Nicola) 419.
— — anisidin (Nicola) 419.
— — hydrazin (v. Rothenburg) 767.
— — phenokoll (Nicola) 419.
— benzylcyanid (Gabriel u. Posner) 902.
— campher, Derivv. (Minguin) 37.
— carbamidothiophenol (Kwaysser) 33.
— essigester, Einw. v. Diazobenzolchlorid (Krückeberg) 1019. — Derivv. (Müller) 822. — Einw. von Hydrazinhydrat (v. Rothenburg) 767.
— lauronsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 552.
— phenyl-hydrazin (Fischer und Müller) 423.
— — isocumarin (Gabriel u. Posner) 902.
— verbindungen, Darst. (Gilmour) 1070*. — Fabrikation (Gilmour) 803*.
— wasserstoff, Best. (Gregor) 394.

Cyanide, Darst. (Warren) 955. — Fabrikation (Gilmour) 803*.
Cyanurchlorid, Einw. von Natriummalonsäureäthylester (Kolb) 676.
Cykloheptamethan (Markownikoff) 459.
— hexadien (Bayer) 497.
— hexan (Bayer) 497.
— — methylcarbonsäure (Markownikoff) 683.
— hexenmethylcarbonsäuren (Markownikoff) 622.
— hexenol (Bayer) 497.
Cytisin (Partheil) 1155.

Dachpappenanstrich, heller (Gentzen) 365*.
Dämpfe, gesättigte (Raoult) 754.
Dampf-kesselspeisewasser, Reinigung (Jones) 529. 608.
— spannkraftsmessungen (Kahlbaum) 545; (Kahlbaum u. Schröter) [567].
Darmfäulnis (Mester) 778; (Eiger) 873.
— Darmtraktus, Physiologie (Grundzach) 58.
Datiscetin (Schunck und Marchlewski) 39. 1036.
Datiscin (Schunck u. Marchlewski) 39.
— zucker (Schunck u. Marchlewski) 1036.
Deckgläser, Beinigung (Zettnow) 104.
Dehydracetsäure, Salze (Collie u. Le Sueur) 549.
Dehydrouramine (Maquenne) 74.
Dermatol, Darst. (Chiappe) 522.
Desinfektion mit Formaldehyd (Lehmann) 292. — durch Schwefeldioxyd (de Rechter u. Legros) 827. — durch Seifenlsgg. (Jolles) 474. — durch Sonnenbestrahlung (v. Esmarch) 826. — mit flüssiger SO_2 (Soy) 1038*.
Desinfektionsmittel, antitoxisch wirkende (Behring) 881. — Einfl. des Alkohols, Glycerins und Olivenöls (Lenti) 967. — aus Oxychinolin (Lembach u. Schleicher) 808*.
— wert des Äthylendiaminsilberphosphats u. Äthylendiaminkresols (Schäffer) 831.
Desinfizieren (Hermite, Cooper u. Patterson) 1038*.
Desinfizierende Materialien (Wright) 1038*.
Desmotroposantonige Säure (Andreocci) 50.
Desoxybenzoïn (List) 35.
Desoxybenzoïnoxim (List) 35.
Destillation, App. (Lennard) 847*. — fraktionierte (Barrell, Thomas u. Young) 5; (Otto) 709; (Volney) 985; (Wanklyn und Cooper) 1076. — im Vakuum (Anderlini) 850. — fraktionierte, Recipient (Brühl) 132.
Destillationen mit Wasserdampf (Ferguson) 849.
Destillationsaufsatz (Claisen) 131.
Destillieren in einem Strome permanenter Gase (Jaffé u. Darmstädter) 60*.
Dextro-cocaïn 218.
— saccharin 218.
Diabetes, Einw. von Arsenik (Baldi) 338. — Stoffwechsel (Borchardt u. Finkelstein) 215.
Diabetin 218.
Diacet-anilid (Kay) 150; (Bistrzycki und Ulffers) 423.
— bernsteinsäureester, Konst. (Knorr und Haber) 1146.
— toluid (Kay) 148. 150.
Diaceton-amin, Harnstoffderivv. (Traube) 493.
— dithiocarbaminsäure (Gabriel u. Posner) 997.
— senföl (Gabriel u. Posner) 997.
— thiosemicarbazid (Gabriel und Posner) 997.
Diacetyl-allylamin (Kay) 150.
— benzoylformoïn (Abenius) 767.
— chinit (Bayer) 496.
— glycerinsäure, Äther (Frankland und Mac Gregor) 66, 412.
— imidophenolphtaleïn (Errera u. Gasparini) 732.
— isozuckersäure (Tiemann) 376.
— — diäthylester (Tiemann) 376.
— lutidin (Claisen) 143.
— norisozuckersäure (Tiemann) 376.
Diacidanilide (Tassinari) 735.
Diäthoxyphenylmalonamid (Nicola) 419.
Diäthyl-aminrhodanat (Salkowski) 24.
— anilin, organ. Quecksilberverbb. (Piccinini) 502.
— benzoylformoïn (Abenius) 766.
— carbinamin (Noyes) 18.
— hypoxanthinäthyljodid (Krüger) 286.
Dialkyl-amidooxydiphenylamin, Darst. (Aktienges. für Anilinfabrikation) 984*.
— idenverbb. (Claus) 1153.
Diallyl, Einw. v. Brom (Krassuski) 622.
— oxalsäure, Oxydation (Fokyn) 65.
Diamant, Darst. (Moissan) 652. — in dem Meteoreisen aus dem Cañon Diablo (Kunz u. Huntington) 183.
Diamido-aceton (Gabriel u. Posner) 997.
— azimidobenzol (Nietzki u. Prinz) 274.
— dibenzyläthylamin (Lellmann u. Haas) 26.
— ditolyloxyphenylcarbinole, sekundäre Sulfoss. (Cassella & Co.) 1134*.
— hexamethylen (Merling) 499.
— pentaphenyldihydroimidazol (Kühling) 680.
— phenazin (Fischer u. Trost) 272.
— phenylbenzimidazol, Darst. (Farbwerke) 312*.
— phosphorsäure (Stokes) 667.
— pyrazol (v. Rothenburg) 767.
— terephtalsäureester (Häusermann und Martz) 271.
— trihydroxylphosphorsäure (Stokes) 667.
Diamidrazon (Bamberger und Kuhlemann) 272.

Diamin, Einw. v. Chlor (Zincke) 679.
— braun M (Manufacture Lyonnaise) 938.
— cachou (Manufacture Lyonnaise) 938.
— schwarz M L (Manufacture Lyonnaise) 938.
Dianisidin, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 703*.
Diaphragmen für elektrolytische Prozesse (Parker) 1039*.
Diastase (Fermi u. Pernossi) 965.
Diazimidobenzol (Nietzki u. Prinz) 274.
Diazo-acetonitril (Jay u. Curtius) 414.
— amido-benzol (Tilden u. Miller) 1031.
— — benzoltoluol (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— benzol, Einw. von NH_3 (v. Pechmann und Frobenius) 901.
— — imide, substituierte (Friedländer u. Zeitlin) 467.
— — säure (Bamberger) 583. 734. — Darst. (Farbwerke) 311*.
— bordeaux (Farbenfabriken) 938.
— essigester, Einw. auf ungesättigte Säureester (Buchner und Witter) 893. — Reduktion (Jay u. Curtius) 859.
— körper, Isomerieerscheinungen (Bamberger) 736.
— naphtalin (Bamberger) 736.
— oxyde (Jacobson) 29.
— semicarbazidnitrat (Curtius u. Heidenreich) 422.
— sulfide (Jacobson) 28.
— verbindungen (Schraube und Schmidt) 627; (Bamberger) 902. — aromatische (v. Pechmann und Frobenius) 770. — Zers. (Beeson) 959.
Dibenz-anilid (Kay) 150.
— imidin (Pinner) 1000.
Dibenzenyl-hydrazidin (Pinner) 999.
— isazoxim (Pinner) 1000.
Dibenzol-sulfhydroxamsäure(Hinsberg)734.
— sulfohydroxylamin (Hinsberg) 734.
Dibenzoyl-aceton (Claisen) 420.
— bernsteinsäureester, Verh. beim Erhitzen (Knorr u. Scheidt) 1148.
— dioxystilben (Kopp) 75.
— hydrazidoacetal (Fischer und Hunsalz) 413.
— oxystilben (Kopp) 76.
Dibenzyl-adenin (Krüger) 286.
— diacipiperazin (Mason u. Winder) 550.
— diphenylpiazindihydrid (Mason u. Winder) 78. 79.
Dibornyl (Oddo) 38.
Dibrom-anilin (Körner) 823.
— dinitrophenol (Jackson u. Warren) 495.
— gallanilid (Cazeneuve) 735. — blaue Lacke (Cazeneuve) 1152.
— propionsäure (Thomas-Mamert) 820.
Dicalciumphosphat, Einw. d. W. (Joly u. Sorel) 950.
Dicamphelylsulfoharnstoff (Errera) 154.
Dicamphochinon (Oddo) 37.
Dicamphoryl (Oddo) 38.
Dichlor-chinolin (Claus u. Schedler) [illegible]
— diketohydrinden (Zincke und Schmidt) 775.
— dithiënyl (Töhl u. Eberhard) 417.
— essigsäure, Verb. gg. Ammoniumflyd[illegible] (Böttinger) 1143.
— oxyhydrozimmtcarbonsäure (Zincke u. Schmidt) 774.
— tetrabromdithiënyl (Töhl u. Eberhard) 417.
Dichte, kritische (Guye) 712.
Dicodeïnäthylenchlorid (Göhlich) 1056.
Dicoteïn (Hesse) 1056.
Dicyan-äthoxyallylbenzol (Gabriel u. Posner) 902.
— oxystilben (Gabriel u. Posner) 903.
— phenylhydrazin, Konst. (Andreocci) 573.
Dielektrizitätskonstante (Nernst) 1043.
Dierking'scher Kunstrahm 1089.
Differential- und Integralrechnung (Dete[illegible] [568].
Diformazyl (Bamberger und Kuhlemann) 272.
Diglykolamidsäure (Eschweiler) 764.
Dihydro-amidazol (Kühling) 680.
— anthramin (Bamberger und Hofmann) 276.
— anthrol (Bamberger u. Hofmann) 275.
— benzol (Bayer) 497.
— campholytische Säure (Noyes) 906.
— chinoline (Ferratini) 1035.
— ketol (Kann u. Tafel) 905.
— methylketol (Kann u. Tafel) 905.
— resorcin (Merling) 498.
— — äther (Merling) 499.
— — dicyanhydrin (Merling) 500.
— — dioxim (Merling) 499.
— — phenylhydrazon (Merling) 500.
Diiso-butylcarbinamin (Noyes) 19.
— nitrosocapronsäure (Baldracco) 728.
— xazol (Magnanini) 142.
Dijodoform 218; (Maguenne u. Taine) 29.
Dijodylamid (Seliwanow) 949.
Diketo-chinazolin, neue Synthesen (Stewart) 1052.
— chinazoline, Bildg. (Wielandt) 1053.
— chloride, Überführung in gechlorte Keto-R-pentene (Zincke) 677.
— dihydroxyisonikotinamid (Rubemann u. Allhusen) 632.
— hexamethylen (Merling) 499.
— hydrinden (Wislicenus u. Reitzenstein 36. — Abkömmlinge (Nathanson) 37. — Doppelphenylhydrazon (Wislicenus u. Reitzenstein) 37.
Diketone, Kondensationsprodd. mit Harnstoff, Guanidin u. Thioharnstoff (Evans) 72.
Dimethoxyl-phenylmalonamid (Nicola) 41*
— stilben (Kopp) 76.
Dimethyl-acetylfurfuran (Magnanini und Bentivoglio) 1019.

Dimethyl-acetylpyrrol (Magnanini u. Bentivoglio) 1019.
— acrylsäure (Goodwin und Perkin jun.) 1078.
— allylpyrrolidin (Jacobi u. Merling) 415. 416.
— amidobenzylalkohol (Rousset) 896.
— aminrhodanat (Salkowski) 24.
— anilin, organ. Quecksilberverbb. (Pesci) 501.
— asparagin, Einw. v. Jodmethyl (Körner u. Menozzi) 822.
— cinchonin (Freund und Rosenstein) 42.
— dimethylpyrrolidinammoniumchlorid (Jacobi u. Merling) 415.
— furfuran (v. Lippmann) 322.
— glutarsäure (Goodwin und Perkin jun.) 1078.
— 2. 6-heptdien-1. 3. (Tiemann u. Semmler) 151.
— hypoxanthin (Krüger) 287.
— ketol (v. Hoessle) 1018.
— keton, Einw. v. Salpeters. (Apetz und Hell) 898.
— nitrosoanilin (Tilden u. Millar) 1031.
— -2.6-oktdien-3.6al-8 (Tiemann u. Semmler) 151.
— -2.6-oktdien-4.6-nitril-8 (Tiemann und Semmler) 151.
— -2.6-oktdien-4.6-oxim-8 (Tiemann und Semmler) 151.
— -2.6-oktdien-4.6-säure-8 (Tiemann und Semmler) 151.
— oxytetrahydronaphtylpropionsäure (Andreocci) 50.
— phenylpyrazol (Friedel u. Combes) 586.
— phenylpyrazolin (Friedel und Combes) 586.
— pipecolinammoniumoxydhydrat (Jacobi u. Merling) 415.
— piperazinum tartaricum (Goldmann) 649.
— propantricarbonsäure (Goodwin und Perkin jun.) 1078.
— pyrazinhydrat (Gabriel u. Posner) 997.
— pyrazol (v. Rothenburg) 1024.
— pyridindicarbonsäureester (Claisen) 148.
— pyridylmethylinphenylalkin (Dubke) 427.
— pyrogallolpikrat (v. Goedike) 323.
— stilbazol (Dubke) 427.
— stilbazolin (Dubke) 427.
— thiazolylalkin (Schuftan) 998.
— thioharnstoff (Salkowski) 24.
— triamidobenzol (Pinnow u. Pistor) 735.
Dinaphtyl-chinon (Hooker und Walsh jun.) 1081.
— dichinon (Hooker u. Walsh jun.) 956.
— phenylendiamin (Fischer und Schütte) 276.
Dinitro-alkylsäuren (Franchimont u. van Erp) 547.
— anthrachinon, Monoxim (List) 86.
— anthrachryson, Darst. (Farbwerke) 704*.
— chrysin (Darier) 1001.
Dinitro-diäthoxydiphenylmethan, Darst. Farbwerke) 1136*.
— dibenzyläthylamin (Lellmann u. Haas) 26.
— dioxydiphenylmethan, Darst. (Farbwerke) 1136*.
— methan (Duden) 268.
— phenol (Beeson) 959.
— terephtalsäuren (Häusermann u. Martz) 271.
Dioxy-benzoësäure (Hopfgartner) 324.
— cyanuressigsäure (Kolb) 676.
— cyanurmalonsäure (Kolb) 676.
— hexahydroisophtalsäure (Merling) 500.
— isobutyltrimethylammonium (Kleine) 320.
— methylenphenylcumalin (Ciamician u. Silber) 869.
— methylphenylcumarin (Hesse) 1056.
— naphtalin (Friedländer u. v. Zakrzewski) 906.
— — monosulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 751*.
— — sulfosäuren, Alkylsubstitutionsprodd. (Farbenfabriken) 1134*.
— pyridindicarbonsäurediäthylester (Guthzeit) 156.
— stearinschwefelsäure (Juillard) 821.
— stilben (Kopp) 75.
Dispenten (Baeyer) 152.
Diphenacylbenzylamin (Mason u. Winder) 78.
Diphenblau R. (Aktienges. für Anilinfabrikation) 938.
Diphenyl (Beeson) 959.
— acitetrahydrotriazin (Widman) 34.
— äthylendiamin (Feist) 468.
— amin (Merz u. Paschkowezky) 26.
— benzylpiazinhydrid (Mason u. Winder) 78.
— borsäure (Michaelis) 503.
— carbaminylguanidin (Michael) 378.
— dialkyldipyrazole (Claisen u. Roosen) 958.
— dihydrotetrazin (Pinner) 1000.
— dimethylsulfosemicarbazid (Harries und Loewenstein) 867.
— indole, Darst. (Japp u. Murray) 80.
— maleïnbromanil (Gysae) 24.
— maleïnsäureanhydrid (Gysae) 24.
— methyläthylthiosemicarbazid (Harries u. Loewenstein) 867.
— naphtindol (Japp u. Murray) 80.
— oxäthylamin (Feist) 468.
— piazin (Mason u. Winder) 78.
— pyrazolon (v. Rothenburg) 892.
— sulfon, Umwandlung in Diphenylsulfid u. Diphenylselenid (Krafft und Vorster) 145.
— tetrazin (Pinner) 1000.
— toluindol (Japp u. Murray) 80.
— triazol (Pinner) 999.
— triazoxol (Pinner) 1000.

Diphtalimidoaceton (Gabriel und Posner) 997.
Diphtalyläthylendiamid (Anderlini) 1023.
Diphtherie-Antitoxin (Aronson) 1062.
— bacillen, Einw. des Lichtes (Ledoux-Lebart) 827.
— bacillus, Einfl. des Citronens. (Laser) 967.
Dipiperidinhydrin (Niemiłowicz) 909.
Dipropionanilid (Kay) 150.
Dipropylcarbinamin (Noyes) 18.
Dipyrazol (Magnanini) 142.
Diricinolsäure (Juillard) 821.
Disazofarbstoff, roter gemischter, aus Mono-o-nitrobenzidin (Ges. für chem. Industrie) 942*.
Disazofarbstoffe (Durand, Huguenin & Co.) 942*. — Baumwolle direkt färbende, aus Amidophenolsulfos. Darst. (Oehler) 367*. — Baumwolle direkt färbende, aus Diamidophenylbenzimidazol (Farbwerke) 312*. — direkt färbende, aus p-Diamidoazobenzol (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation) 488*. — mit $\alpha_1\alpha_2$-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe (Kalle & Co.) 1167*. — schwarze, aus Dioxynaphtalinsulfosäure (Farbwerke) 944*. — schwarze primäre, aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfos., Darst. (Badische Anilin- und Sodafabrik) 128*. — sekundäre (Farbenfabriken) 1135*. — sekundäre, Darst. aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 488*.
Dissipationsfunktion (Natanson) 1045.
Dissociation, elektrolytische (Carrara) 2; des Wassers (Wijs) 313. — hydrolytische (Wood) 265.
— nichtelektrolytisch-elektrolytische (Wildermann) 136. — von Salzhydraten u. analogen Verbb. (Lescoeur) 991. — von Verbb. in W. (Jones) 133.
Dissociations-konstante d. W. u. d. Cyanwasserstoffs. (van Laar) 371.
— spannungen, kleine, Best. (Linebarger) 1043.
Disulfobenzoësäure, Abkömmlinge (Hopfgartner) 323.
Dithalliumhypophosphat (Joly) 819.
Dithienyl (Töhl) 729.
Dithio-carbazinsäure (Curtius und Heidenreich) 423.
— diacetylaceton (Magnanini) 142.
— oxanilid (Holleman) 425.
— salicylsäuren, Darst. (Baum) 62*.
— urimidoacetylaceton (Evans) 72.
Ditoluylamid (Baldracco) 148.
Ditoluylendisulfid (Jacobson und Ney) 32.
Ditolyl-tolylendiamin (Green) 77. 146.
— triamidotoluol (Green) 146.
Diuretin, harntreibende Wrkg. (Pawinski) 514. — Benzoat 218.
Diurimidoacetylaceton (Evans) 72.
Dixylylendisulfid (Jacobson und Ney) 32.
Dixylyltetraketon (Söderbaum) 765.
Dodekandicarbonsäure (Baruch) 373.
Donau, Verunreinigung durch d. Abwässer der Stadt Wien (Heider) 340.
Doppelcarbonate, Schmelzbarkeit (Le Chatelier) 668.
Doppelkulturschalen, viereckige (Lunkewicz) 330.
Dowsongas (Hundeshagen und Philip) 536.
Drainagewässer, Zus. im Winter (Dehérain) 346.
Drehungsvermögen (Kanonnikoff) 809. — optisches, homologer und isomerer Terpenderivv. (Binz) 371.
Drogen, Wertbest. (Keller) 607. 658. 931. 932.
Druck, osmotischer (Magnanini) 454; (Arrhenius) 711.
Drucke, kritische, in d. homologen Reihen (Mathias) 454.
Druckerei (Goppelsroeder) 884.
Druckfarbe, Darst. (Higgins) 752*.
Düngemittel, Gesetz von 1893 (Bell) 835.
Dünger, Einfluſs der Verteilung (Prunet) 835. — Konservierung des N (Immendorf) 1113.
Düngerindustrie (Mühlhäuser) 96.
Düngung mit N auf Gras (Woods und Phelps) 559.
Düngungsversuche (Oliveri u. Spica) 300; (Phelps) 346; (Morse) 837. — mit schwefelsaurem Ammoniak (Mitrakev) 560.
Dulcin (Wenghöffer) 771.
Duranametall (v. Knorre) 994.
Duwock (Petersen und Hessenland) 51.
Dyspepton (Willdenow) 337.

Ebullioskop (Tornoë) 600.
Edelsteine, spez. Gew. (Liversidge) 920.
Eichelkaffee (Caro) 298.
Eieralbumin, fraktionierte Krystallisation (Bondzynski und Zoja) 637.
Eisen, Abscheidung (Habuke u. Möslinger) 64*. — allotropische Umwandlung in d. Wärme (Charpy) 670. — Ausscheidung aus dem tierischen Organismus (Lipski) 639. — Best. d. Al (de Koninck) 523; d. C (Dudley und Pease) 106; (Göttig) 226; (Hempel) 488; (Ledebur) 973; in Erzen (Nihoul) 108; des P (Dudley und Pease; Handy) 1012; in Pflanzen- und Tieraschen (Ripper) 523; in verschiedenen Salzen (Federici) 1066. — chem. Unters. (v. Jüptner) 228. — elektrolytische Trennung vom Zink (Vortmann) 877. — Entfernung v. Schwefel u. Phosphor (Phillips) 664*. — Entschwefelung (Ledebur) 980. — fein verteiltes, Wrkg. d. CO (Guntz und Särnström) 194. — Normen für die Analyse (Langley) 107; (Dudley und Pease) 108. — Oxydation und Korrosion (Thomson) 755.

Veränderung in der Kälte (Charpy) 1. — Verh. im tierischen Organismus (Mojloff) 513. — Vork. v. P (v. Jüptner) 1126. — Zuckerverbb. (Pickles) 3*.
-chlorid, Einw. v. Jodkalium u. Jodwasserstoff (Seubert und Dorrer) 194. — olekulargewicht (Müller) 820.
rze, Best. von Al_2O_3, CaO und MgO (Mac Culloch) 395.
ies (Lovisato) 921.
ösungen, Einw. v. Platin (Mahon) 106.
meteorite, Bogenspektrum (Lockyer) 654.
oxyd, Fabrikation (Hemingway) 1040*.
oxydfarben, Fabrikation (D'Andria) 040*.
saccharat (Evers) 649.
salze, Einw. auf Jodide (Seubert) 194.
verbindung, resorbierbare organische (Boehringer & Sne.) 448*.
vitriol, Darst. (Buisine) 1104*.
serner Hut (Emmens) 186.
weifs, Best. (Ruizand) 1100; nach Esbach (Rössler) 976; (Grutterink) 846; in Würze u. Bier (Delbrück) 846. — Zerfall beim Stoffwechsel (Savelieff) 1006.
- bedarf d. Menschen (Ritter) 592.
- fäulnis (Obermayer und Kerry) 825.
- körper im Blutserum v. Kranken (Bleibtreu) 213. — d. Leber (Salkowski) 334. — d. Milch (Arthus) 1161.
Laidinsäure (Tilden und Forster) 959.
Elektrizität, technische Anw. in d. organ. Chemie (Philip) 880.
Elektrizitätsleitung durch Gase (Braun) 753.
Elektrochemische Notizen (Smith) 710. — Verss. (Voigt) 580.
Elektrolyse d. Alkalichloride (Oettel) 404. — Anw in technischen chem. Prozessen (Langley) 580. — gelöster Alkalisalze (Nourrisson) 450. — Minimum d. nötigen elektromotorischen Kraft (Le Blanc; Berthelot) 990. 991. — organ. Säuren (v. Miller u. Hofer) 727. — quantitative (Piloty) 480. — technische (Coehn) 879.
Elektrolytische Trennungen (Smith) 694.
Elektrotechnik, Überblick (Epstein) [566].
Elektrotechnische Verss. (Oettel) [566].
Element, neues (Bayer) 1148.
Elementaranalyse (Malfatti) 655. — sehr flüchtiger Körper (Perrin) 1163.
Elemente, chem., Tabelle (Ebeling) [361]. — galvanische (Walker und Wilkins) 615*.
Emetin, Best. in der Radix Ipecacuanhae (Keller) 236. 237.
Emol 218.
Emulsin (Fermi und Pernossi) 965.
Endothermische Reaktionen (Lea) 715. 1109.
Energie, chem. (Ostwald) 4. — mechan., Umwandlung in chem. (Lea) 1109. — Umwandlung durch gleitenden Druck (Lea) 715. 1109. — Verminderung bei gewissen elektrolytischen Prozessen (Kellner) 1072*.
Entwickler für Bromsilbergelatine (Liesegang) 983. — chem. (Liesegang) 884. — für Eisenoxalatbilder (Liesegang) 982. — neue, für Eisenchloridbilder (Liesegang) 585. — photographische (Hauff) 804*; (Williams) 191*.
Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische (Meyer und Münch) 134.
Enzym, eiweifslösendes, in jugendlichen Pflanzen (Neumeister) 828.
Enzyme (Fermi und Pernossi) 965.
Ephedrin (Merck) 470.
Epichlorhydrin, polymeres (Paternò und Oliveri) 1021.
— piperidinverbb. (Niemiłowicz) 908.
Epipiperidinhydrin (Niemiłowicz) 908.
Equisetum (Petersen u. Hessenland) 51.
Erbsen, indische (Voelcker) 1118.
Erdnufskuchen, Verdaulichkeit (Kühn, Gerver, Thomas und Struve) 1119. — Prüfung (Hiltner) 484.
Erdöl, Bildung (Aisinmann) 653. — Entschwefelung (Lunge) 610. — Reinigungslauge (Zaloziecki) 247.
— bildung, Hypothesen (Aisinmann) 353.
Ergotinsäure (Voswinkel) 650.
Ergotinum gallicum 218.
Ergüsse, krankhafte, Eiweifsgehalt (von Jaksch) 212.
Ermüdungsstoffe d. Pflanze (Reinitzer) 333.
Erosionstrichter, künstl. Darst. (Meunier) 924.
Erukasäure (Fileti und Ponzio) 14.
Eruptivgesteine im südlichen Borneo (Retgers) 352.
Erwiderung (Nernst) 1043.
Erze, Best. d. P (Handy) 1012.
Erzgänge von Mies in Böhmen (Gerstendörfer) 349.
Eserin (Petit und Polonowsky) 209.
Essig, Säurebest. (Vanino) 116. — Zus. (Silva) 247.
— säure, Affinitätsgröfsen (Lovén) 1076. — magnetische Drehung (Perkin) 1110.
— — bakterien, botanische Unterss. (Hansen) 331.
Estragol (Grimaux) 326.
Estragonöl, Umwandlung in Anethol (Grimaux) 326.
Ester, Verseifungsgeschwindigkeit (de Hemptinne) 1108.
— bildung aromatischer Säuren (Meyer) 625.
Eucarvol (Baeyer) 905.
Eucarvoxim (Baeyer) 905.
Eugenol (Tilden und Forster) 959.
Eukalyptusöl (Dott) 304; (Wilkinson) 471.
Eulyptol 218.
Eurapin (Manger) 1092.

Eurhodinreihe, Derivv. (Lauth) 681.
Europhen, Prüfung (Goldmann) 440.
Eurybin (Merck) 470.
Exalgin (Ost) 652.
Experimentieren, Anleitung (Heumann) [363].
Explosionsofen (Ullmann) 537.
Extrakte, narkotische, Unters. (Liljenström) 522.
Extraktionsapparat (Büttner) 103; (Etaix) 851. — für Fll. (Hönig) 1105. — für Fll. (Kijanowsky; Kurbatow, Hönig) 117. — für Fll. (Bremer) 130.
Extraktionsmühle (Lehmann) 874.

Fabrikation, Schwefelkohlenstoff (Farbaky) 1126.
Fäkalien, Gehalt an Pflanzennährstoffen (v. Podewils) 693.
Fällungsmethoden, Klärung (Raikow) 875.
Fälschung v. Gewürzen (Hanausek) 1009. — v. Milch 1009.
Fälschungen in Belgien (de Molinari) 92; (Delaite) 479. 647. — in Deutschland (Janke) 917; (Fischer, Sartori, Runschke, Butter und Scholz) 296. 478. 647. — in England 297. — in Frankreich 93. 917. 1009. — in Holland (Schols u. Schöpp) 93; (Van Hamel Roos) 648. 917. — im Jahre 1892 (Petermann) 93. — in Österreich-Ungarn (Mansfeld) 297. 479. — in Ostindien (Vorderman) 1010. — in Spanien (Murga) 648. 917.
Färben, substantives (Weber) 789. — tierischer Fasern und Gewebe (Obermayer) 887*.
Färberei (Rosenstiehl) 533; (Goppelsroeder) 884. — Theorie (Dreaper) 789.
— industrie, Fortschritte (Grandmougin) 446. 533. 792.
Färbeverfahren, neues (Bonnet) 937.
Fäulnis des Eiweißes (Obermayer u. Kerry) 825.
Fahlerz von der Grube Rosenhof (Hampe) 180.
Farbbad f. Laboratoriumsverss. (Marshall) 247. 360.
Farbe, blasenziehende (Helier) 209. — Ursprung (Armstrong) 5.
Farbstoff aus Phenylendiamin und Dioxynaphtalindisulfos. (Farbwerke) 1135*. — der Rebenblätter (Schunck, Knecht und Marchlewski) 633.
Farbstoffe d. Alizarincyanin-Reihe, Darst. (Farbenfabriken) 1135*. — beizenfärbende, aus Anthradichinonen und Phenolen (Farbenfabriken) 255*. — blaue basische, Darst. (Leonhardt & Co.) 367*. — blaue beizenfärbende, aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 128*. 888*. — blaue, Darst. sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 127*. — blaue, Darst. (Cassella & Co.) 1134*. — blaue, aus der Malachitgrünreihe, Darst. (Farbwerke) 364*. — braune, Erzeugung auf der Faser (Cassella & Co.) 64*. — Erzeugung auf der Baumwollfaser (Cassella & Co.) 1132*. — Erzeugung auf der Faser (Farbenfabriken) 943*. — Fälschung 126. — gelbe, der Akridinreihe, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1132*. — höher alkylierte aus Bernsteinsäurerhodaminen (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 887*. — indische (Hummel u. Perkin) 1130. — künstliche, Unters. (Rota) 356. — künstliche, Fortschritte in der Fabrikation u. der Anw. (Witt) 125. — lichtempfindliche (Liesegang) 126. — neuere, Anw. in der Färberei (Reverdin) 938. — durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfos., Darst. (Farbwerke) 1136*. — substantive (Weber) 789. — der Triphenylmethanreihe, blaue basische, Darst. (Gesellsch. für chemische Industrie) 366*. — Wolle schwarz oder rotbraun färbende, Darst. (Farbwerke) 364*.
Fehling'sche Lösung, Kontrollierung (Borntträger) 104.
Felsen, Ritzungen (Meunier) 1124.
Fenchel, Destillationsrückstände, Verdaulichkeit (Kühn, Thomas u. Neubert) 1119.
Fergusonit (Gibbs) 180.
Ferment, diastatisches, der Leber (Salkowski) 1006.
Fermentative Prozesse in den Organen (Schwiening) 1112.
Fermente, diastatische, des Tierkörpers Einw. d. CO_2 (Ebstein u. Schulze) 177. — in Nahrungsmitteln (Hofmeister) 335. — d Weines (Cuboni u. Pizzigoni) 246.
Ferratin 218; (Schmiedeberg) 210. 596. 741.
Ferricyansalze, Darst. (Kassner) 139.
Ferriphosphat, Trennung (Seeliger) 107.
Ferrisalze, Einw. auf Jodide (Seubert) 194.
Ferrosulfat, Darst. (Buisine) 1104*.
Fett, Best. im Brot (Weibull) 930; im Käse (Bondzyński) 1101; in der Milch 443; (Graffenberger) 442; (Hefelmann) 1101; in saurer und geronnener Milch 443; in Zentrifugenmilch (Böggild) 1088. — Bestimmungsmethode, Soxhlet'sche (Timpe) 844. — Extraktion (Gebek) 442. — konsistentes (Villon) 251.
Fettbestimmungen, Hilfsapp. (Greff) 117.
Fette, Analyse (Mailliau) 440. — Best. kleiner Mengen Chlor (Benedikt und Zickes) 1096. — Prüfung (Honig und Spitz) 484. — Raffination (Benedikt) 251. — Unters. (Mansfeld) 528; (Mac Ilhiney) 1101. — Verh. gegen H_2SO_4 (Borntträger) 67.
Fettsäuren, gebundene, im Lanolin (De Sanctis) 1160. — magnetische Drehung

(Perkin) 1110. — Nachw. (Kelling) 303. — oxydative Spaltung (Frank) 1143. — stickstoffhaltige Derivv. (Eitner und Wetz) 142. — unlösliche u. feste, Best. 443.
Fibrin (Frederikse) 1001.
Fibrinogen (Frederikse) 1001.
Fichtenteer (Nencki u. Sieber) 223.
Fiebermittel (Ost) 651.
Films, photographische, Darst. (Stoddart) 804*.
Filter, Enzinger (Lafar) 473.
Filtrier-papier, nitrocellulosehaltiges (Cramer) 1131.
— tiegel (P.) 1163.
Firnis, Darst. mittels Elektrizität (Pfanne) 805*. — für japanische Arbeiten 251.
Fischgift (Pohl) 1061.
Fischguano, Analyse (Weibull) 437.
Fisetin (v. Kostanecki) 159.
Fixiersalze, neue (Liesegang) 447.
Flammenschutzmittel (Lochtin) 241.
Flechten, neue Substanz (Paternò u. Crosa) 1157. — physiologische Unterss. (Jumelle) 172.
Fleisch, Gewichtsverlust beim Erwärmen (Ferrati) 477. — Pökeln (Polenske) 1087.
— extrakt, südamerikanisches (Kemmerich) 296.
— konserven, Unters. (Hasterlik) 980.
— mehl, Verdaulichkeit (Kühn, Gerver, Kisielinsky u. Schmidt; Kühn, Gerver, Thomas u. Struve) 1119.
— pepton (Kemmerich) 296. 1062.
— vergiftung (Jeserich u. Niemann) 210.
Flores Koso (Leichsenring) 834.
Flüsse, Selbstreinigung (Bokorny) 476; (Duclaux) 782. 1007.
Flüssigkeit mit suspendiertem Niederschlag, Gehaltsbest. (Lenoble) 1092.
Flüssigkeiten, Theorie (Bakker) 369. — Zers. in Berührung mit gepulverter Kiesels. (Gore) 405.
Fluoplumbate (Brauner) 1048.
Fluoride, wasserfreie u. krystallisierte (Ponlenc) 994.
Fluor-verbindungen, organische, der Fettreihe (Meslans) 580.
— wasserstoffsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Meslans) 136.
Flufswasser, natürliche Verminderung der organ. Substanz (Young) 1086. — Selbstreinigung (Kühn) 913.
Folgerit (Emmens) 186.
Formaldehyd (Bach) 576. — als Desinfektionsmittel (Lehmann) 292. — Kondensationsprodukte mit Nitrophenolen und Nitrophenoläthern (Farbwerke) 751*.
Formaldoxim (Dunstan u. Bossi) 1021.
Formalin 218; (Lehmann) 292; (Schmidt) 521; (Chem. Fabrik auf Aktien) 1066.
Formalith 218.
Formazyl-cyanid (v. Rothenburg) 967.
— glyoxalsäure (Bamberger u. Müller) 381. 382.
— methylketon (Bamberger und de Gruyter) 145.
— phenylketon (Bamberger und Witter) 145.
— verbindungen, Bildungsweisen (v. Pechmann) 585. — Oxydation (v. Pechmann u. Runge) 585.
Formoïne (Abenius) 765.
Formol (Blum) 1066.
Formyl-amidodiphenylharnstoff (Freund u. König) 148.
— phenylessigäther (Claisen) 420.
Frauenmilch, abnorme Zus. (Stift) 1004. — Eiweifs- u. Extraktivstoffe (Munk) 234. — Fette (Ruppel) 1003.
Fraxetin, Isomeres (Biginelli) 507.
Fruchtsäfte (Kremla) 1089. — Zus. (Kremla) 91.
Fuchsine, Konst. (Rosenstiehl) 77.
Fütterung, Einfl. auf die Zus. der Milch (Schneider) 563.
Fütterungsversuche mit Lämmern und Schweinen (Roberts u. Watson) 1121. — mit Milchkühen (Phelps) 1121. — mit volljährigen Ochsen (Kühn, Thomas, Martin, Laukisch, König, Mohr, Böttcher, Koch, Waage, Mielcke, Köhler, Lösche und Gerhard) 1120.
Fumarsäure (Tilden u. Forster) 959.
Funkenspektren einiger Mineralien (de Gramont) 838. 1121.
Furanalkohol, Brechungsvermögen (Gennari) 764.
Furfuräthylen (Liebermann) 458.
Furfurolreaktion (Wender) 231.
Fuselöl (Hilger) 981.
Futter-bestandteile, stickstoffhaltige, Verdauung (Kühn, Thomas, Böttcher, Köhler, Zielstorff u. Barnstein) 1120.
— mittel, bakteriologische Unters. (Gonnermann) 971. — Best. v. Sand (Emmerling) 486. — Fälschung (Reszler) 92. — neue (Grandeau) 1115.
— pflanzen, schwedische (Kellgren und Nilson) 98. 99. 972.
— stoffe, Gesetz von 1893 (Bell) 835.

Gadolinit (Gibbs) 180.
Gärung, alkoholische oder saure (Robertson und van Itallie) 825. — anaërobe (Grimbert) 871. — d. Pferdeexkremente, Entwicklung freien Stickstoffs (Jentys) 96. — schleimige (Happ) 160; der Milch (Leichmann) 827.
Gärungs-erreger, neuer (Lindner) 159.
— organismen, Jahresbericht (Koch) [701].
— prozefs, Beziehungen zum Selbstverbrennungsprozefs im Sonnenlicht (Duclaux) 169.

Galaktose, Konfiguration (Fischer u. Morrell) 548.
Galbanum-harz (Conrady) 1059.
— öl (Conrady) 1059.
— säure (Conrady) 1059.
Galbaresin (Tschirch) 53.
— tannol (Tschirch) 53.
Gallacetophenonpikrat (v. Goedike) 323.
Gallal 218.
Gallanilid (Cazeneuve) 78. 222. — homologes (Cazeneuve) 32. — mikrobentötende Kraft (Cazeneuve) 689.
Gallanol 218; (Cazeneuve) 222. — mikrobentötende Kraft (Cazeneuve) 689.
Galle (Hammarsten) 910. — Best. d. Bilirubins (Jolles) 976. — d. Meerschweinchens (Rywosch) 54. — Unters. auf Chlor (Dagnini) 175.
Gallen-absonderung, Beziehungen zum Gesamtstoffwechsel (Voit) 829.
— farbstoff, Nachw. im Harn (Jolles) 304.
Gallobromol 218.
Galmei-flora v. Oberschlesien (Jensch) 281.
— lager, Ursprung (Lodin) 352.
Gas aus Paraffinölen (Tocher) 939.
Gasanalyse (Petrzilka) 875. — App. (Mac Farlane u. Caldwell) 436.
Gas-austausch zwischen lebenden Wesen und der Atmosphäre (Berthelot) 431.
— entwickelungsapparat (Mirus) 706.
— erzeuger für Laboratorien (Kaysser) 129.
— pipette (Lidow) 1105.
— volume, Beziehungen zum Molekulargewicht (Simon) 133.
Gase, chem. Eigenschaften (Phillips) 852. 946. — Einw. von Fll. (Lunge) 123. — Extraktion aus W. (Truman) 225. 480. — natürliche brennbare, von Torre und Salsomaggiore (Gibertini und Piccinini) 536. — qualitative Reaktion (Phillips) 946. — Theorie (Bakker) 369.
Gebläselampe (Herbert-Lehmbeck) 709. — elektrische (Warren) 537.
Gefrierpunkt von verdünnten Lsgg., Best. (Jones) 315.
Gefrierpunkts-bestimmungen (Pickering) 547.
— erniedrigung (Arrhenius, Loomis) 711; (Kohlrausch) 712.
Geissospermin (Hesse) 44.
Gelatinsprengstoffe (Sanford) 250.
Gellivaraerze, Entstehung (v. Post) 350.
Gemüsekonserven, Gehalt an Blei, Kupfer und Zinn (Adam) 477.
Gentisin (v. Kostanecki und Tambor) 687. — Synthese (v. Kostanecki u. Tambor) 687.
Genufsmittel, Unters. (Rupp) [885].
Geologie d. Insel Conanicut (Pirsson) 188.
Geräteglas, neues (Winkelmann u. Schott) 881.
Geranial (Hefelmann) 46.
— reihe, Verbb. (Tiemann u. Semmler) 151.
Geraniol (Barbier) 205.
Geraniolen (Tiemann u. Semmler) 151.
Geraniumsäure (Tiemann u. Semmler) 151. — Nitril (Tiemann u. Semmler) 151.
Gerbebrühen, Ursache der sauren Gärung (Haenlein) 801.
Gerbmaterialien, Erzeugung (Mitscherlich) 805*. — Extraktion (v. Schroeder und Bartel) 802. — Nachw. (Procter) 1013.
Gerbstoffhaltige Fll., Entfärben u. Klären (Schenk) 366*.
Gerölle, Ritzungen (Meunier) 1124.
Gerste, Einfl. d. Eisens auf d. Vegetation (Petit) 333. — keimende (Lindet) 82.
Gesteinsanalysen (Hillebrand) 694.
Getreideschlempe als Futter (Och) 562.
Gewebe, menschliche u. tierische, Schwefelgehalt (Schulz) 776. — säurebeständiges für Filtrierzwecke (Hering) 803*. — wasserdichte (Eckstein) 703*.
Gewicht, spezifisches, als Prozentgehaltsbest. (Glücksmann) 1161.
Gewürze, Fälschungen (Hanausek) 1009; (Späth) 93.
Gicht, Stoffwechsel (Vogel) 780.
Gläser, Widerstandskoeffizienten (Winkelmann u. Schott) 881.
Glas, chem. Verh. (Förster) 243. — Verh. zum W. (Kohlrausch) 309.
Glaukophanschiefer im südlichen Borneo (Retgers) 352.
Gleichgewicht, chem. (Nernst) 1043.
Globulin d. Blutserum, reduzierende Substanz (Mörner) 333.
Gluco-, siehe auch Glyko-
— araban (Stone u. Test) 201.
— diamidobenzol (Hinsberg u. Funcke) 272.
Glucosamin (Fischer u. Tiemann) 377.
Glucose, Konst. (Marchlewski) 325. — Pentacetate (Franchimont) 375. — Siehe auch Glykose.
— anhydrid (de Bruyn) 73.
Glucoside, Konst. (Marchlewski) 325.
Glucosides, Formulaire (Bocquillon-Limousin) [567].
Glutakonsäure (Buchner) 890.
Glutaminsäure, Derivate (Menozzi u. Appiani) 463. — inaktive (Menozzi u. Appiani) 674.
Glycerin, Best. im Wein (Paxton) 1166. — elektrische Oxydation (Stone und Mac Coy) 199. — Elektrolyse (Voigt) 580.
— gallerte 520.
— phosphorsäure (Portes u. Prunier) 1065.
— säure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728. — Normalbutyl-, Heptyl- u. Oktyläther (Frankland und Mac Gregor) 66. 412.
Glycin 218.
Glykocholsäure (Hammarsten) 910.
Glykokol, Best. in den Zersetzungsprodd. der Gelatine (Fischer) 1013. — Konst. (Sakurai) 1150; (Walker) 1151.

Glykogen, Abbau (Külz udd Vogel) 1004. — Analyse nach Gulewitsch (Pflüger) 56. — Best. (Fränkel) 55. — Bildg. nach Einführung verschiedener Zuckerarten (Lusk) 84. — Bildung im Tierkörper (Frentzel) 1005. — Gewinnung aus der Leber (Gulewitsch) 55. — quantitative Analyse (Weidenbaum) 55.
Glykol-aldehyd (v. Hoessle) 1018.
— säure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728.
Glykosen, Einw. von Basen (Jesser) 20. — Siehe: auch Glucose.
Glykosin (Behrend und Schmitz) 69.
Glykozon (Edson) 520.
Glyoxalendibenzenylhydrazidin (Pinner) 999.
Glyoxalin (Behrend u. Schmitz) 69.
Glyoxalphenylosazon (Fischer u. Hunsalz) 413.
Glyoxylsäure, Darst. (Böttinger) 673. — Nachw. (Böttinger) 657.
Gold, Extraktion aus Erzen (Durham; Montgomerie) 190*. — Gewinnung (Frank) 786; aus seiner Chloridlsg. (Sutton) 848. Krystallisation in hexagonalen Formen (Liversidge) 951. — maßanalytische Best. (Franzeschi) 657. — moosförmiges (Liversidge) 857. — in Quarz- u. Calcitgängen (Liversidge) 923.
— chlorid, Verb. mit alkal. Chloriden (Fasbender) 409.
Gossan (Emmens) 186.
Gozzan (Emmens) 186.
Granatal (Ciamician u. Silber) 41.
Granatanin (Ciamician u. Silber) 41.
Granatenin (Ciamician u. Silber) 41.
Granatolin (Ciamician u. Silber) 41.
Granatonin (Ciamician u. Silber) 41.
Granatwurzelrinde, Alkaloide (Ciamician und Silber) 41. — Best. der Alkaloide (Stöder) 606.
Granulobakter (Beijerinck) 963.
Graphit, aufgeblähter (Moissan) 268. — Best. im Gußeisen (Crobaugh) 697.
Graphochemisches Rechnen (Nickel) 369. 757.
Grubengas, Verh. gegen geschmolzenes Kupfer (Hampe) 14.
Gründüngung (Wagner) 94.
Guajakol (Merck) 466. — hochmolekulare Säureester (v. Heyden Nachf.) 61*. — krystallisiertes (Seifert) 344; (Freyss) 1060; (Wenghöffer) 1091. — synthetisches (Gilbert u. Maurat) 343.
— glykolsäure (Cutolo) 732.
— pikrat (v. Gödike) 323.
Guanidinderivate zweibasischer Säuren (Traube) 23.
Guanido-dicarbonsäureäther (Michael) 377.
— monocarbonsäureäther (Michael) 377.
Gummi arabicum 895; (Hirschsohn) 464. — indisches, Löslichkeit mit Hilfe von H_2O_2 (Köchlin) 823. — Kunst- u. Natur- (Hirschsohn) 464. — Senegal 895. — tragantähnliches, aus Ostafrika (Hartwich) 675.
Gummiarten, Zus. (Martina) 822.
Gußeisen, Einw. d. Schwefels (Keep) 359.

Haarkies (Lovisato) 921.
Hämatin (Küster) 690.
Hämatogen (Kottmeyer) 650.
Hämatologische Notizen (Tschistowitsch) 1111.
Hämatoporphyrin im Harn nach Trional (Schultze) 597.
Hämatoxylin (Herzig) 909.
Hämoglobinum depurat. sterilisat. liquidum (Kottmeyer) 650.
Hafer, Verdaulichkeit (Weiske) 1117.
Hafermalz (Bettink u. Sjollema) 444.
Halogenacetophenonderivate, Darstellung (v. Heyden Nachf.) 62*.
Handbuch d. Stereochemie (Bischoff) [700].
Handelskupfer, Best. d. fremden Bestandteile (Blount) 928.
Handlexikon d. Naturwissenschaften (Bechhold) [886].
Hanf, indischer, äther. Öl (Vignolo) 1157.
Harn, Acidität nach d. Geburt (Vicarelli) 777. — Ausscheidung d. Ätherschwefelss. (Rovighi) 511. — Best. d. Alkalinität u. Acidität (Freund u. Töpfer); d. Harns. (Denigès) 747. — Darst. von Toxinen (Albu) 339. — Einw. v. Benzoylchlorid (Thudichum) 176. — Fehlerquellen beim Nachw. von Zucker (Wender) 285. — Gehalt an Ätherschwefelss. (Eiger) 873. — Konservierung (Huguet) 846. — Messung der Acidität (Huguet) 353. — Nachw. v. Gallenfarbstoffen (Jolles) 304; von Jod (Sandlund) 1164; von Nitriten (Jolles) 105. 656; v. Pepton (Salkowski) 658. — organ. Chlorverbb. (Lambert) 1161. — Unters. auf Aceton (Salkowski) 1012. — Verbb. d. Chlors (Berlioz und Lépinois) 912. — Vork. ptomainartiger Körper (Ewald u. Jacobsohn) 339.
— säure, Best. (Kreidl) 115; im Harn (Denigès) 747.
— stoff, Ausscheidung bei Lebererkrankungen (Sjöquist) 211. — Best. (Riegler) 399. — Bildung in d. Leber (Münzer) 640.
Harnstoffe, mit tertiären Alkoholradikalen substituierte (Schneegans) 322.
Harnstoffderivate, Nomenklatur (Maquenne) 74.
Harz d. echten Jalape (Kromer) 634.
Harzalkohole (Tschirch) 52.
Harze, Bildung im Pflanzenkörper (Tschirch) 52. — Unters. (Mac Ilhiney) 1101.
Headine 218.
Heber (Bidet) 707; (Eiloart) 987.
Hefe, Unters. (Guichard) 687; (Hautefeuille u. Perrey) 824. — Wachstum auf festen Nährböden (Holm) 161. — Wrkg. einiger

Desinfektionsmittel (Will) 159. 964. — Beziehungen zu Sauerstoff (van Laer) 1083.
Hefe-cellulose (Liebermann u. v. Bittó) 824.
— gummi (Salkowski) 864.
— wirkung, chem. Bedingungen (Effront) 160.
— zellen, Chemie (Liebermann u. v. Bittó) 824.
Helianthus annuus, Samen (Frankfurt) 281.
Hemicellulosen (Schulze) 689.
Hepta-bromheptan (Herzfelder) 622.
— chlorketotetrahydrobenzole (Zincke und Schaum) 678.
— methylen (Markownikoff) 459.
Heptan (Herzfelder) 622.
Heptyl-chlorid von Aluminiumchlorid (Kipping) 65. — Einw. von Aluminiumchlorid (Kipping) 1018.
— harnstoff (Schneegans) 323.
— toluidin (Kipping) 1018.
Hermitprozefs (Naylor) 1086.
Herzmuskel (Boruttau) 288.
Heu, freiwillige Entzündung (Berthelot) 347.
Hexa-bromhexan (Herzfelder) 622.
— chlorketodihydrobenzol (Zincke und Schaum) 678.
— hydro-benzobenzaldipyrazolon (v. Rothenburg) 627.
— — benzodipyrazolon (v. Rothenburg) 627.
— — benzočsäure, Synthese (Haworth u. Perkin jr.) 374.
— — pseudocumol (Guerbet) 508; (Tschitschibabin) 1028.
— — salicylsäure (Einhorn u. Willstätter) 144. 582.
— — toluylsäuren (Markownikoff) 622.
— methyl-äthylendiamin (Kleine) 320.
— — amylendiamin (Kleine) 321.
— — pseudobutylendiamin (Kleine) 520.
— methylen (Bayer) 497.
— — amin (Bayer) 498. — Einw. v. Cyanwasserstoff (Eschweiler) 763. — Jodwismutverbb. (Ley) 414.
— — carbonsäure, Synthese (Haworth u. Perkin jr.) 374.
— — diamin (Noyes) 19.
— — dibromid (Perkin jr.) 466.
— — glykol-diäthyläther (Perkin jr.) 467.
— — — diphenyläther (Salonina) 271.
— — tetramin, Konst. (Trillat u. Fayollat) 19.
Hexan (Herzfelder) 622.
Hexepinsäure (v. Lippmann) 322.
Hexylen (Tilden u. Forster) 959.
Himbeersaft, Fälschung (Amthor u. Zink) 477.
Hippursäure (Fischer) 412; (Sakurai) 1150.
Histon (Lilienfeld) 286.
Höhlen, Temperatur (Martel) 1123.
Holzschliff, Best. d. Feuchtigkeit (Bell) 843.
Holzteer (Nencki u. Sieber) 223.
Homo-asparaginsäure (Mörner u. Menozzi) 462.
— brenzkatechin, Einw. der Halogene (Cousin) 956.
— phtalsäure (Zincke und Neumann) 740; (Zincke u. Schmidt) 775.
Honig, Analyse (Biesterfeld) 118. — Beurteilung 397. — dialytische Unters. (Weigle) 526. — türkischer (Fajans) 244.
Hopfen, Zers. durch Kochen (Elion) 445. — Zus. (Aubry) 531.
— gerbstoff (Hayduck) 936.
Hühnereiweifs, Mukoidsubstanz (Mörner; Salkowski) 57.
Humus, Best. in Böden (Snyder) 841.
Hungerbrot, russisches (Baumert u. Halpern) 294.
Hydr-acetylaceton (Kondakoff) 1017.
— akrylsäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
Hydrastin (Freund u. Lutze) 40.
Hydrastis canadensis (Schmidt) 1058.
Hydrat-theorie, Knicke (Pickering) 540.
— wasser d. organ. Salze (Kosmann) 138.
Hydrazi-dicarbonamid (Curtius u. Heidenreich) 422.
— carbonester (Curtius u. Heidenreich) 864.
Hydrazid-acetal (Fischer u. Hunsalz) 413.
— acetaldehyd (Fischer u. Hunsalz) 413.
Hydrazin, Einw. von Pikrylchlorid (Purgotti) 823. — physiologische Wirkung (Baldi) 85.
— dicarbonthio-allylamid (Freund und Wischewiansky) 147.
— — phenylamid (Freund und Wischewiansky) 147.
— hydrat (v. Rothenburg) 627. — Einw. v. Säureimiden (v. Rothenburg) 767.
Hydrazine, aromatische, tertiäre u. quaternäre (Harries) 768.
Hydrazino-äthanal (Fischer u. Hunsalz) 413.
— dicarbonamid (Thiele u. Stange) 424.
— methyltriazol (Thiele u. Heidenreich) 24.
— naphtalinsulfosäure (Voigt) 580.
Hydrazoxim (Behrend u. Schmitz) 69.
Hydrierungsmethode durch Natrium und Alkohol (Ladenburg) 872.
Hydrinden, Synthese (Perkin jr. u. Révay) 552.
Hydrindonoxim, Umwandlung in Hydrocarbostyril (Kipping) 150.
Hydro-camphen (Bouveault) 629. 632.
— chlor-allylbutallylmethylcarbinamin (Jacobi und Merling) 416.
— — methylbutallyl-carbindimethylamin (Jacobi und Merling) 415.
— — — methylcarbinamin (Jacobi und Merling) 416.
— coton (Ciamician und Silber) 41.
— dimethylnaphtol (Klein) 328.
— graphie d. Bremi'schen Staatsgebietes (Janke) 1006.
— isaphensäure (Gysae) 25.

Hydro-lyse von Salzen (Arrhenius) 989.
— zimmtcarbonsäure (Zincke u. Schmidt) 774.
Hydroxamsäuren, Bildung aus Säureäthern (Hantzsch) 865.
Hydroxy-benzylidenbenzylamin (Mason u. Winder) 550.
— naphtachinon (Hooker und Walsh jun.) 956. — Kondensation mit Aldehyden (Hooker u. Carnell) 384.
— tetramethylen (Perkin jr.) 1023.
Hydroxyl-amin (de Bruyn) 948. — salzsaures, Einw. v. Natriumnitrit (Tanatar) 406. — Verbb. mit Metallsalzen (Feldt) 578.
— oxaminsäure (Lossen, Behrend und Schäfer) 1049.
Hyoscin (Hesse) 44.
Hyoscyamin (Ost) 651.
Hypodermatische Einverleibung chemischer Verbb. (Spiegler) 211.
Hyponitrite (Jackson) 137.
Hypoxanthin (Krüger) 286. 287.

Iatrol 218.
Iatropha Curcas (Robert u. Siegel) 224.
Ichthulin (Lilienfeld) 285.
Ichthyol, antiseptische Kraft (Abel) 164.
— sulfonsäure (Gewerkschaft Messel) 486*.
Imido-äther, Einw. von Hydrazin (Pinner) 999.
— carbaminsäureäther (Lengfeld u. Stieglitz) 903.
— dicarboxylglutakonsäureäthylester (Guthzeit) 156.
— ditoluylamid (Baldracco) 148.
— pseudoharnsäure (Traube) 23.
Immunisierungsversuche am Ziesel (Sabolotny) 968.
Inden, Synthese (Perkin jun. und Révay) 552.
Indikan (Van Lookeren) 1000.
Indigleim (Van Lookeren) 1000.
Indigo, Best. des Indigotins (Donath und Strasser) 605. — künstl., neueste Entw. d. Darst. (Smith) 360. — Unterss. (Van Lookeren) 1000.
— farbstoffe, carboxylierte, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1133*.
— küpe (Rotten) 127*.
Indigotin, Best. im Indigo (Donath und Strasser) 400. 605.
Indikatoren beim Titrieren mit Sulfidlsgg. (Williams) 103.
Indol als Reagens auf Nitrile (Bujwid) 843.
Indole, hydrierte, Oxydation (Kann und Tafel) 905.
Indoxazen-derivate, Bildg. (Bone) 79. 425.
— gruppe (List) 35.
Induline, wasserlösliche (Dahl & Co.) 942*.
Infektions-fieber (Centanni) 597.
— versuche am Ziesel (Sabolotny) 968.
Invertzucker, Zers. mit Alkalien (Jesser) 21.
Ionen, Farbe (Magnanini) 710. — Beweglichkeit (Bredig) 754.
Ionon, Darst. (Haarmann u. Reimer) 807*.
Iridol, Farbenreaktion (Nickel) 928.
Irisaroma, Reindarstellung (Haarmann u. Reimer) 806*.
Iron, Reindarst. (Haarmann und Reimer) 806*.
Isakonitin (Freund u. Beck) 555; (Dunstan u. Carr) 556.
Isaphensäure (Grysae) 25.
Iso-äpfelsäure (Pusch) 1144.
— amylidenaceton (Barbier u. Bouveault) 460.
— antipyrin (Ost) 652.
— bernsteinsäure (Pusch) 1144.
— borneol (Bertram u. Walbaum) 384.
— butenylphenylenamidin (Hinsberg und Funcke) 272.
— butyl-allylcarbinol (Fournier) 995.
— — trimethylammonium (Kleine) 320.
— butylen (Kondakoff) 1017.
— capronsäure (König) 672.
— carvoxim (Baeyer) 905.
— chinolin (Fischer) 412. — Abkömmlinge (Bamberger u. Frew) 508. — Alkylatderivate (Claus) 1153. — Derivv., Darst. (Fritsch) 1071*.
— — methyldichromat (Claus) 1154.
— conicin (Simon) 208.
— — platin, Krystallformen (Ladenburg) 870.
— crotonsäure (Tilden u. Forster) 959.
— crotyl (Kleine) 320.
— — ammonium (Kleine) 320.
— cumarin, Synthese (Bamberger u. Frew) 509.
— — carbonsäure (Zincke u. Schmidt) 775.
— cyan-phenylchlorid, Einw. auf Phenylhydrazinderivv. (Freund u. König) 147.
— — säureoxydinitrophenylester (Rudolf) 34.
— diazoverbindungen (Bamberger) 902.
— diphenyldihydrotetrazin (Pinner) 1000.
— geraniolen (Tiemann u. Semmler) 151.
— geraniumsäure (Tiemann und Semmler) 151.
— maltose (Külz und Vogel) 143; (Röhmann) 821; (Hiepe) 417.
— morphismus (Retgers) 918.
— nitroso-acetobuttersäure (Baldracco) 728.
— — essigester, Reduktion (Gabriel und Posner) 1081.
— pipecolin (Ladenburg) 869.
— propyl-allylcarbinol (Fournier) 995.
— — benzolsulfon (Töhl u. Eberhard) 418.
— — phenacetin (Hinsberg und Treupel) 641.
— propylenamidophtalimid (v. Rothenburg) 767.
— safrol (Tilden u. Forster) 959.
— valer-aldehyd, Kondensation mit Aceton (Barbier u. Bouveault) 459.

Iso-valeraldoxim (Bourgeois u. Dambmann) 149.
— zuckersäure (Tiemann) 376.
— — diäthylester (Tiemann) 376.
Isomerie, optische, der Körper mit geschlossener Kette (Bouveault) 631.
— erscheinungen, eigentümliche (Fabinyi) 314.
Itaconsäureester (Körner u. Menozzi) 462. — und Diazoessigester (Buchner und Dessauer) 894.
Izal 218. — Wirkung auf die Ptomaine (Griffiths) 212.

Jalapenharz (Kromer) 634.
Japanknollen (Hanausek) 517.
Jod, Best. neben Brom u. Chlor (Gröger) 437. — maßanalytische Best. (Vitali) 696. — mikrochem. Rk. (Denigés) 104. — Nachw. im Harn (Sandlund) 1164.
— äthylalkaloide (Skraup und v. Norwall) 686.
— jodkalium-Reagenzien (Tanret) 109. 111.
— kresole, Darst. (Farbenfabriken) 806*.
— lösung, Titerstellung (Payne) 694.
— methylbrucin (Lippmann) 908.
— oxychinolin-anasulfosäure (Claus) 808*.
— — sulfosäure (Claus) 385.
— säure, maßanalytische Best. (Vitali) 696.
— stärke, Rk. (Meineke) 525.
— stickstoffe (Seliwanow) 949.
— terephtalsäure (Abbes) 271.
— wasserstoff, Einw. v. Eisenchlorid (Seubert u. Dorrer) 408.
— — gas, Zers. in der Hitze (Bodenstein) 577.
— zahl, neue Best. (Seeliger) 604.
Jodate, Nachw. in Alkalijodiden (Spica) 746.
Jodidchloride, Bildungsweise (Töhl) 418.
Jodocoffeïn 218.
Jodoform, Zersetzlichkeit (v. Stubenrauch) 833.
— gaze, Prüfung (Jaworowsky) 112.
Jodotheïn 218.
Jodotheobromin 218.
Jodolin 218.
Jodoniumbasen (Hartmann u. Meyer) 625.
Jodoso-benzoësäure, Darst. (Farbwerke) 61*.
— terephtalsäure (Abbes) 271.
— naphtaline (Willgerodt) 738.
Jopenbier, Danziger (Lindner) 609.

Kadaverptomain, Nachw. (Hilger u. Jansen) 114.
Kadmium, Best. (Muspratt) 928.
— cäsium, Haloide (Wells u. Walden) 11.
Käse, Analyse (Maggiora) 118. — Best. d. Fettes (Bondzyński) 1101. — lombardischer, Grünfärbung (Besana) 647.
— sorten, englische (Griffiths) 1090.
Kaffee, gebrannter (Stutzer) 915. — neues Alkaloid (Palladino) 1155.
— baum, Nährstoffbedarf (Dafert) 776.
— extrakt (Sonstadt) 1039*.
— frucht, Fett d. Samen (Hilger) 200.
— nußpflanze, Kohlehydrate (Stone und Test) 201.
— sorten, glasierte (Waage) 292.
— surrogate (Trillich) 916.
Kaïrin (Ost) 652.
Kakao-alkaloide, Best. u. Trennung (Kunze) 398.
— bohnen, chem. Kenntnis (Beckurts) 344. — Wertbest. (Hanausek) 915.
Kali-apparate (Anderlini) 849.
— salpeter, Prüfung (Hellich) 875.
— salze, Anw. (Morgen) 692.
— seifen, feste (Schicht, G.) 1168*.
Kalium, fl. Legierung mit Natrium (Johnson) 316. — Reagens (van Eyk) 1162.
— amid (Titherley) 819.
— ammonium, Einw. v. N, N_2O und NO (Joannis) 853.
— arsenit, Einw. auf Metallsalze (Reichard) 1046.
— chlorat, Einwrkg. von Chlorwasserstoff (Pendlebury u. Mac Killop) 137.
— chlorid, Verwendung (Parker u. Robinson) 1040*.
— fluorborat, Dimorphismus (Montemartini) 1047.
— hydrat, Dichte d. Lsg. (Pickering) 853.
— isocyanat, Krystallform (Otto) 895.
— jodat, reines, Darst. (Gröger) 301.
— jodid, Best. in Ggw. organ. Gemische (Stebbins jr.) 880. — Einw. von Eisenchlorid (Seubert u. Dorrer) 408.
— quecksilberjodid-Reagenzien (Tanret) 109. 111.
— salze, Darst. (Claus) 848*.
— sulfat, gesättigte Lsg. mit $MgCl_2$ (Löwenherz) 1106.
— tartrat, saures, Löslichkeit (Noyes und Clement) 989. — Wasserstoffionabspaltung (Noyes) 990.
— trijodid, Dissociation (Jakovkin) 1108.
Kalk, Best. (Forte) 1097; in Eisenerzen (Mac Culloch) 395. — Ersatz durch Strontian im tierischen Organismus (Weiske) 780. — gebrannter, Inaktivität (Veley) 139. 456. — Resorption u. Ausscheidung (Rüdel) 83. 84.
— stoffwechsel, Pathologie (v. Norden u. Belgardt) 1005.
Kallitypapier (Valenta) 585.
Kallitypie (Eder) 535.
Kalomel, Fabrikation in Japan (Divers) 722.
Kapillarität (van der Waals) 1041.
Karamelmalz (Prior u. Wiegmann) 532.
Kardin 218.
Kartoffelkrankheit, Bekämpfung (Steglich) 98.

Kartoffeln, Kulturversuche (Pasqualini u. Sintoni) 300. — rohe, Verfütterung (von Funke) 102.
Katharin 218.
Kautschuk, Vulkanisierung (Weber) 613. 664. — künstl. (George) 804*.
— gegenstände, Anforderungen (de Bruyn) 800. — Unters. (de Bruyn u. van Lent) 800.
— pflanzen, neue (Holle) 332.
— stoffe, wasserdichte, Fabrikation (Weber) 252.
— surrogate (Henriques) 984*.
— waren, analytische Unters. (Henriques) 878. — Unters. (Holde) 119.
Kerosen, fraktionierte Dest. (Wanklyn u. Cooper) 1076.
Ketamine, Umlagerung in Pyrazoline (Curtius u. Försterling) 891.
Ketipinsäureester, ein ringförmiges Analogon (Dieckmann) 995.
Keto-behensäure (Baruch) 373. — Formel (Fileti) 728.
— chinazoline (Paal) 206.
— chloride aus gewöhnlichem Phenol (Zincke u. Schaum) 677.
— hexamethylen (Bayer) 497.
— hexen, Derivv. (Knoevenagel) 1070*.
— methylisoxalon (Knorr und Reuter) 1148.
— oxyhydrozimmtcarbonsäure (Zincke u. Schmidt) 774.
— stearinsäure (Baruch) 372.
Ketoxim-behensäure (Baruch) 373.
— stearinsäure (Baruch) 372.
Keton, natürl. ungesättigtes (Barbier und Bouveault) 1080.
Ketone, aliphatische, Oxydation durch Salpeters. (Behrend u. Schmitz) 67. — benzylierte, aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 888*. — Einwirkung von Salpeters. (Apetz u. Hell) 898. — neue Reaktionen (Jaworowsky) 112.
Ketonalkohole, Ureïde (Rupe) 674.
Khesari (Voelcker) 1118.
Kiesabbrände, zinkhaltige, Verarbeitung (Stahl) 359.
Kieselsäure, Best. (Cameron) 975. — Temperaturveränderungen in Berührung mit Fll. (Gore) 617.
Kirschlorbeerwasser, Analyse (Denigès) 355. — Unters. (Vos und de Jong jr.) 224.
Klebemittel aus Zellstoffablaugen (Mitscherlich) 805*. — zum Dichten v. Petroleumbehältern (Jürgensen, B., Niess, F. und Gümbel, G.) 1168*.
Kleien, Fälschung 93.
Kleinfilter, Verh. gegen pathogene Keime (Schöfer) 281.
Knorpel, Umwandlung der Grundsubstanz während d. Ossifikation (Chabrié) 1160.
Kobalt, elektrolytische Trennung v. Zink (Vortmann) 877. — Trennung von den übrigen Metallen (v. Jüptner) 229.
— verbindungen, reine, Darst. (Sörensen) 197.
Kobaltokaliumcyanid, Oxydation (Moore) 196.
Körpermuskel (Boruttau) 288.
Kognak (Medicus und Fresenius) 884. — Best. d. Wertes (Bersch) 700.
Kohle, Einw. v. Schwefels. (Giraud) 1081.
— elektroden (Liveing) 1039*.
— hydrat im Steinpilz (Winterstein) 322.
— hydrate, Best. (Schulze) 930. — d. Hefe (Salkowski) 624. — krystallisierte Ammoniakderivv. (de Bruyn) 73; (de Bruyn u. Franchimont) 374. — d. Malzes (Jalowetz) 675.
Kohlen, Unterss. (Fischer) 435.
— oxyd, Absorption durch d. Blut (Gréhant) 829. — Einw. auf tierisches Leben (Wilson) 912.
— — vergiftungen, Wrkg. von H_2O_2 (Spica u. Menegazzi) 338.
— säure, App. zur Best. (Forbes) 927. — — Austausch geg. Sauerstoff zwischen Pflanze und Atmosphäre (Schlösing fils) 173. — Best. bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden (Wolkowics) 842; in der Luft (Teich) 105. — Bildg. durch v. d. Pflanze getrennte Blätter (Berthelot und André) 430. 431. — Einwrkg. von NH_3 (Hughes und Soddy) 815. — Einw. auf tierisches Leben (Wilson) 912. — Hydrazide (Curtius und Heidenreich) 422. — als Maſs für d. Wirksamkeit der Ventilation (Richards) 178. — maſsanalytische Best. (Catlin) 302. — Verh. bei der kritischen Temperatur (Wesendonck) 1109.
— schwarz aus Naturgas (Cabot) 795; (Irvine) 795.
— stoff, Best. (Malfatti) 655; im Eisen (Hempel) 488; (Ledebur) 973; in Eisen u. Stahl (Dudley u. Pease) 106; (Göttig) 226; im Stahl (Koch) 876.
— — bindung, doppelte) optischer Wert (Carrara) 372.
— — ketten, Ringbildg. (Dieckmann) 414.
— — sulfid, neues (v. Lengyel) 407.
— — tetra-bromid, Darst. (Collie) 579.
— — — jodidbromid (Robineau u. Rollin) 1140.
— — verbindungen, Farbenreaktionen (Nickel) 524.
— wasserstoffe, aromatische, Einwrkg. d. Sulfurylchlorids (Töhl u. Eberhard) 417. — für Leucht- u. Heizzwecke (Hill und Brett) 1069*. — Umwandlung in brennbares Gas (Siemens) 1069*. — ungesättigte bromierte, Oxydation (v. Hoessle) 1018. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 6. — Verseifen (Sahlström u. Parr) 1069*.

Kokosnufskuchen (Gebek) 1116. — Verdaulichkeit (Kühn, Schoder, Zielstorff u. Moye) 1120; (Gebek) 1116.
Kolorimeter (Krüss) 257.
Kommabacillen, in W. gefundene (Bonhoff) 161; (Mendoza) 162.
Kompositenfrüchte, ölliefernde (Pfister) 1116.
Koniferenhölzer (Jensch) 660.
Konservebüchsen, Untersuchung (Utescher) 1008.
Konserven, zinnhaltige (Kayser) 517. — siehe: Gemüsekonserven.
Konservierungsmittel aus Oxychinolin (Lembach u. Schleicher) 808*.
Konversationslexikon, Brockhaus [362]. [567].
Korksäure, Darst. (Markownikoff) 269.
— anhydrid (Anderlini) 1144.
Kornfuselöl (Hilger) 981.
Körpergewichtszunahme (Neumann) 1118.
Kosin (Leichsenring) 884.
Kot, Menge flüchtiger Schwefelverbb. (Niemann) 161. — normaler, Asche (Grundzach) 58.
Kreolin (Cantzler) 222.
Kreosol, hochmolekulare Säureester (von Heyden Nachf.) 61*.
— pikrat (v. Goedike) 323.
Kreosot, hochmolekulare Säureester (von Heyden Nachf.) 61*.
Kreosotal 218.
Kresalol, Best. (Barthe) 1165.
Kresol, Raschig'sches (Vahle) 220.
— cumarine (Curatolo u. Persio) 738.
— lösungen, Anw. für Desinfektionszwecke (Nördlinger) 835; für Heilzwecke (Nördlinger) 643.
— pikrat (v. Goedike) 323.
— präparate d. Handels, Wertbestimmung (Schneider) 220.
— saponat 218.
Kresole, Darst. (Liebreich) 522.
Kresolum purum liquefactum (Noerdlinger) 343.
Kritische Dichte (Guye) 712.
Kritischer Koeffizient (Nasini) 945.
Kryoskopie des Hydrats $H_2SO_4 . H_2O$ (Lespieau) 540.
Kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Benzol (Auwers) 370.
Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konst. wie das Lösungsmittel (Garelli) 3.
Krystallbestimmung neuer organ. Verbb. (Stengel) 1075.
Krystalle, Darst. (Morris) 616*.
Krystallisation, Geschwindigkeit aus überkalteten Fll. (Moore) 135.
Kühler für Laboratorien (Walter) 449. — Wechselapp. (Bidet) 707.
Kühlrohr (Bidet) 707.
Kühlschlange (Anderlini) 850.
Kümmel, Destillationsrückstände, Verdaulichkeit (Kühn, Thomas und Neubert) 1119.
Kürbiskernkuchen (Kosutany) 434.
Kuhmilch, Eiweifs- und Extraktivstoffe (Munk) 234. — Zus. (Van Slyke) 234.
Kulaite (Washington) 923.
Kunstgummi (Hirschsohn) 464.
Kupfer, Analyse (de Bennville) 699. — Atomgewicht (Hinrichs) 14. — als Bestandteil d. Sandböden u. unserer Kulturgewächse (Vedrödi) 432. — Best. d. As (Platten) 1097; d. fremden Bestandteile (Blount) 928; d. fremden Metalle (Hampe) 109. — gediegen (Lacroix) 921; von Yunnan in China (Gowland) 348. — Trennung vom Wismut (Classen) 109. — Umwandlung in Kupferoxyd (Richardson) 702*.
— acetat, blaues, Darst. (Astre) 141.
— bad, elektrolytisches (Langbein) 887*.
— bromid (Sabatier) 1074.
— kies (Lovisato) 921.
— lasur (Lacroix) 921.
— legierungen, neuere (v. Knorre) 994.
— minen v. Singhbhoom in Indien (Harris) 348.
— oxyd (Hirschsohn) 104. — Hydrogel (Van Bemmelen) 410.
— salze, Reaktion (Sabatier) 657.
— sulfat, Darst. (Strawson u. Fream) 804*.
Kupferne Gegenstände aus dem alten Ägypten (Berthelot) 951. — langsame Veränderung in d. Erde (Berthelot) 952.

Lab, eudiometrische Unters. (Schaffer) 607.
Laboratoriumsapparate (Bidet) 707; (Anderlini) 849; (Eiloart) 986.
Lackfarben, Darst. (Grün) 704*.
Lävulin, krystallisiertes (Schulze u. Frankfurt) 429.
Lävulose bei Diabetikern (Haycraft) 1062.
Lakto-acidimeter (Schaffer) 1099.
— globulin (Arthus) 1161.
— phenin 218.
Lanaïn 218.
Lanolin, gebundene Fettss. (de Sanctis) 374. 1160. — Gewinnung aus Wollfett (Mills) 191*.
Lapachol, Konst. (Hooker) 149. 423. — Synthese (Hooker) 384.
Lapachon (Hooker) 149. 205.
— säure (Hooker) 205.
Lauramindin (Eitner u. Wetz) 142.
Laurimidoisobutyläther (Eitner und Wetz) 142.
Lauramidoxim (Eitner u. Wetz) 142.
Leber, diastatisches Ferment (Salkowski) 1006. — glykogene Funktion (Carrasani) 779. — harnstoffbildende Funktion (Münzer) 640. — Zuckerbildg. (Bial) 85; (Paton) 911.

Leber-fett einer zehnfüfsigen (Crustacee) 82.
— galle (Hammarsten) 910.
— thran, eisenhaltiger (Chiappe) 649.
Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen (Schulze u. Frankfurt) 434.
Lederindustrie, Gärung (Wood). 941.
Legierungen, Gefrierpunkte (Heycock u. Neville) 266. 451.
Leguminosensamen, giftige (Voelcker) 1118.
Lehrbuch d. allgemeinen Chemie (Ostwald) [700].
Lehrbuch d. Chemie (Graham-Otto; Landolt) [862].
Leinkuchen, Best. d. Feuchtigkeit u. d. Öles (Aitkin) 743.
Leitfähigkeit, elektrische, der Salzlsgg. (Magnanini u. Bentivoglio) 135.
Leitungswasser v. Florenz (Roster) 476.
Lemongrasöl (Hefelmann) 45. — Aldehyd. (Barbier u. Bouveault) 1156.
Lemonöl (Barbier u. Bouveault) 1080.
Leuchtgas, Carburation mit Benzol (Ries) 795. — Darst. (Paterson) 703*. — Einw. auf tierisches Leben (Wilson) 912. — aus Öl (Macadam) 248.
— aus Paraffinölen (Tocher) 939. — Reinigung (Hood u. Salamon) 191*.
Leukoauramin, Blaufärbung durch Säuren (Rosenstiehl) 901.
Leukocyten (Lilienfeld) 285.
Leukolyse (Tschistowitsch) 1111.
Licarhodol (Barbier) 80.
Lichtbogen, Licht u. Wärme (Violle) 851.
Lichtbrechungsvermögen (Kanonnikoff) 809.
Lichtgerbung (Liesegang) 793.
Lignocellulosen (Cross, Bevan u. Beadle) 23.
Liköre, künstl. Färbung (Medicus u. Fresenius) 883.
Limnanthaceen, Lokalisierung der aktiven Substanzen (Guignard) 173.
Linalol (Barbier) 205.
Linarit (Lacroix) 921.
— krystalle (Jeremjeff) 351.
Liquor Ammonii ergotinici (Voswinkel) 650.
— Strychnini hydrochloratis (Duncan) 835.
Literkolben (Giles) 709.
Lithium, Darst. (Güntz) 138.
— amid (Titherley) 819.
— diuretin 218.
— fluorid (Poulenc) 315.
— goldchlorid (Fasbender) 409.
Löslichkeit, gegenseitige, der Salze (Le Chatelier) 1044.
Löslichkeitsverminderung (Küster) 544.
Lösungen, feste (Ciamician) 453. — Theorie (van't Hoff) 539. — Wärmeausdehnung (Tammann u. Hirschberg) 1108. — Wärmeausdehnung u. Kompressibilität (Tammann) 988.
Lohgerberei mit Extrakten (Villon) 311.
Lophin (Beckmann) 586. — Benzylderivv. (Japp u. Davidson) 733.
Loretin 218; (Claus) 385; (Holdermann, Ammelburg) 907; (Schinzinger, Holdermann) 1067.
Luft, atmosphärische, Best. des CO_2; des H_2O_2 (Schöne) 1012. — flüssige (Dewar) 573. — Brennen in Leuchtgas (Rosenfeld) 760. — Gewicht eines Liters (Leduc) 315. — Herstammung des H_2O_2 (Bach) 576. — Quecksilbergehalt in Spiegelbeleganstalten (Hilger u. v. Raumer) 291.
— bad (Sauer) 537.
Lungen, Absorption von H u. N_2O (Gréhant) 592.
Lupinen, Entbitterung (Waechter) 560.
— korn, schwarzes, Zus. und Nährwert (Gabriel) 101.
— zucker (Schunck u. Marchlewski) 1036.
Lycetol (Goldmann) 649; (Wittzack) 1061.
Lymphagoga (Röhmann u. Bial) 84.
Lymphausscheidung (Tschirwinsky) 599.
Lymphe, diastatisches Ferment (Bial) 85.
Lymphzellen (Kossel) 951.
Lysol (Cantzler) 222.

Macis (Held) 428; (Hilger) 1068.
Magen, Vork. von Milchs. (Boas) 338.
— acidität, Best. (Töpfer) 695.
— inhalt, Rhodangehalt (Kelling) 303. — Unterss. (Kutusow) 1005.
— saft (Mester) 778. — Best. d. HCl (Kassass) 481. — des Hundes (Schoumow-Simanowsky) 334.
— verdauung, menschliche (Penzoldt) 59.
Magermilch, Fettgehalt 179.
— milchbrot (W.) 477.
Magnesia, Best. (Heiser) 106; (Forte) 1097; in Eisenerzen (Mac Culloch) 395. — geschmolzene, spez. Gew. (Moissan) 720. — volumetrische Best. (Hundeshagen) 876.
Magnesium, Best. (Venturoli) 698.
— carbonat, krystallisiertes (Kippenberger) 856.
— chlorid, gesättigte Lsg. mit K_2SO_4 (Löwenherz) 1106.
— phosphat, Trennung (Seeliger) 107.
Mais (Bersch) 435.
— mehle (Bersch) 435.
Malachit (Lacroix) 921.
— grünreihe, grüne und blaugrüne Farbstoffe (Farbwerke) 1136*. — Säurefarbstoffe (Farbwerke) 1135*.
Malakin, Wrkg. (Jaquet) 212. 218.
Maleïnsäure (Tilden u. Forster) 959.
Malonhydroxamsäure (Hantzsch) 865.
Malonitril, Einw. von Hydrazinhydrat (v. Rothenburg) 767.
Malonsäureäther, Oxymethylenderivv. (Claisen) 142.
Malonsäure, alkylsubstituierte, Kohlendioxydabspaltung (Hjelt) 1076.

Malonylguanidin (Traube) 23; (Michael) 378.
Maltol (Brand) 863.
Malz (Vogel u. Luft) 125; (Jalowetz) 360. — Atmung auf der Tenne (Jaeschin) 1128. — Behandlung mit Preßluft (Behr) 1131*. — Kohlehydrate (Jalowetz) 675. — wasserlösliche Kohlehydrate (Düll) 788.
— auszug, isomaltosereicher (Albert) 1131*.
— kaffee (Trillich) 916.
Mandelcarbonsäurelakton (Zincke und Schmidt) 775.
Mandelsäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
Mangan, Best. in Manganbronze (Jones) 108. — fein verteiltes, Wrk. des CO (Guntz u. Särnström) 194. — Oxydationsstufe in Niederschlägen (Gröger) 1142.
Manganophosphat, Trennung (Seeliger) 107.
Manganoxyde, in der Natur vorkommende (Gorgeu) 183. — Unters. durch H_2O_2 (Jones) 229.
Mannit, Best. (Müller) 1099. — Bildg. im Wein (Malbot, H. u. A.) 531. 663. 1128.
Mannosocellulose (Schulze) 960.
Margarine, Verdaulichkeit und Nährwert (Jolles) 1088.
Marschböden v. Süd-Lincolnshire (Bell) 97.
Mauerfraß (Helm) 1084.
Medizinal-Süßweine, Beurteilung 239.
Medizinalweine, Unters. (Späth) 247.
Mehl, Best. d. Feinheit (Vedrödi) 121; von Sand (Emmerling) 486. — hygienische Studien (Lehmann) 89. 518. 785. — Nachw. von Chenopodiumsamen (Baumert und Halpern) 294. — Unters. (Vedrödi) 121.
Mehle, Volum u. Gewicht (Bach) 916.
Mehlsorten, reich an Diastase (Briant und Walker) 803*.
Melasse, Entzuckerung mittels Strontian (Scheibler) 530; (Cunze) 531.
Melassen, Gärung (Effront) 786.
Melilith, Mikrostruktur (Gentil) 1123. — Zus. (Bodländer) 349.
Mellithsäure (Maumené) 625.
Menthonitril (Wallach) 1032.
Menthonoxim (Wallach) 1032.
Mergel, Zus. (Le Chatelier) 565.
Merkaptan, Vork. (Rubner) 90.
Merkaptomethylimidazolcarbonsäureester (Gabriel u. Posner) 1081.
Merkuri-acetylid (Travers u. Plimpton) 549. 761.
— chlorid, Einw. auf metallisches Silber (Jones) 317.
— dimethylanilin (Pesci) 501.
— diphenylen-tetraäthylmerkuridiammonium (Piccinini) 502.
— — tetramethyldiäthyldiammonium (Ruspaggiari) 502.
— — tetramethylmerkuridiammonium (Pesci) 501.
Merkuriphenylamin, Konst. (Pesci) 501.
Merkuronitrat, Molekulargewicht (Cannneri) 140.
Merochinen (Königs) 963.
Mesakonsäure, Spaltung (Le Bel) 968.
— äther (Körner u. Menozzi) 462.
Mesitylen, Derivv. (Küster und Stallberg) 729.
— carbonsäure, Methylester (Meyer) 625.
— dicarbonsäurenitril (Küster und Stallberg) 730.
— tricarbonsäurenitril (Küster und Stallberg) 731.
Mesityloxyd (Kondakoff) 1017.
Mesoxalaldehyd, Dihydrazon (v. Pechmann u. Vanino) 506.
Messing, Analyse (de Benneville) 699. — Färben (Pfeiffer) 123.
Metableisäure, Darst. d. Alkalisalze (Chem. Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz) 848*.
Metaceton (v. Lippmann) 822.
Metaldehyd (Orndorff u. White) 491.
Metall-aschen, Probenahme (Jensch) 433.
— basen, zusammengesetzte (Kurnakow) 460. 671.
Metalle, Abscheidung aus verdünnten Lsgg. (Mylius u. Fromm) 717. — Einw. konzentrierter Säuren (Burch und Dodgson 1073; von W. (Egeling) 1141. — Struktur (Osmond) 950.
Metalloxyde, Löslichkeit in den normalen Kaliumsalzen von Weins. und anderen organ. Säuren (Kahlenberg und Hillyer) 761.
Metalltrennungen durch Wasserstoffsuperoxyd (Jannasch u. Lesinsky) 230.
Metanikotin (Pinner) 1037.
Meteorit v. Hamblen County (Eakins) 198.
Meteorite von Makariwa (Fletcher) 654.
Methacetin (Hinsberg und Treupel) 641; (Ost) 652.
Methan, phenyliertes, gefärbte u. ungefärbte Verbb. (Rosenstiehl) 731. — Verh. gegen geschmolzenes Kupfer (Hampe) 14.
Methyl-diacetessigester (Claisen) 143.
— diacetylaceton (Claisen) 143.
— ditolyltriamidotoluol (Green) 146.
Methoxy-benzoylaceton (Besthorn u. Jäglé) 961.
— phenyl-chinaldinsulfosäure (Besthorn u. Jäglé) 961.
— — phtalaminsäure (Castellaneta) 27.
— — phtalimid (Castellaneta) 27.
— — oxamsäure (Nicola) 419.
— — succinimid, Darst. (Farbwerke) 1070.
Methyl-acetat, Verseifungsgeschwindigkeit durch W. (van Laar) 1044.
— acetylcarbinol (v. Hoesslé) 1018.
— adenin (Krüger) 286.
— — methyljodid (Krüger) 286.
— äthenylacetylamidophenylenamidin (Fenow u. Pistor) 735.

Methyl-äthyl-äthylen (Kondakoff) 1017.
— — benzoylformoin (Abenius) 766.
— — essigsäure, Wassergehalt d. Calciumsalzes (Milojković) 319.
— — keton (Kondakoff) 1017.
— alkohol, Best. kleiner Mengen (Prunier) 975. — Chlorierung (Altschul u. Meyer) 14.
— amin, Darst. (Trillat u. Fayollat) 19.
— — rhodanat (Salkowski) 24.
— benzoylformoin (Abenius) 766.
— benzylbenzylimidothiazolin (Marchesini) 379.
— brasilin (Schall) 628.
— brompropionat (Lepercq) 889.
— butallyl-carbindimethylamin (Jacobi u. Merling) 415.
— — methylcarbinamin (Jacobi u. Merling) 415.
— carbonsäure (Claisen) 862.
— chinidin (v. Miller u. Rohde) 1057.
— chinin (v. Miller u. Rohde) 1057.
— chinolin (Tafel) 908.
— chlorcrotonsäuren (Otto) 889.
— cinchonin (Freund u. Rosenstein) 42.
— cyancampher, isomere (Haller u. Minguin) 867.
— desmotroposantonige Säure (Andreocci) 50.
— diacetylphenylhydrazin (Friedel und Combes) 586.
— dibutyryltartrat (Freundler) 890.
— diketohydrinden (Nathanson) 37.
— 1-dimethyl-5-cyklohexandiol-2.3-methylsäure-6 (Tiemann u. Semmler) 151.
— 1-dimethyl-5-cyklohexen-2 (Tiemann u. Semmler) 151.
— 1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylnitril-6 (Tiemann u. Semmler) 151.
— 1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylsäure-6 (Tiemann u. Semmler) 151.
— 1-dimethyl-5-dibrom-2.3-cyklohexanmethylsäure-6 (Tiemann u. Semmler) 151.
— dimethylpyrrolidin (Jacobi u. Merling) 415.
— dioxyanthrachinon (Kobert) 472.
— diphenylmaleïnimid (Gysae) 24.
— dipropionyltartrat (Freundler) 890.
— divaleryltartrat (Freundler) 891.
— glutaconsäure (v. Smoluchowsky) 685.
— glutarsäure (v. Smoluchowsky) 685.
— glykolsäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
— 2-hepten-4-on-6 (Tiemann u. Semmler) 151.
— heptenon (Barbier u. Bouveault) 460.
— hexylketon (Apetz u. Hell) 898.
— imidazoloncarbonsäureester (Gabriel u. Posner) 1082.
— imidothiobiazolin (Pulvermacher) 737.
— isocarbostyril (Bamberger u. Frew) 509.
— morphimetin (Knorr) 1057.
— naphtensäure (Markownikoff) 683. 684.
— naphtocinchoninsäure (Doebner) 590.
Methyl-naphtylnitrosamin (Bamberger) 1052.
— oxythiazol (Marchesini) 144.
— pentansäure (König) 672.
— phenacetin (Hinsberg u. Treupel) 6[illegible]
— phenoxylamylamin (Funk) 38.
— phenoxyvaleriansäure (Funk) 38.
— phenyl-merkuriammonium, Konstitution (Pesci) 501.
— — nitrosamin (Bamberger) 583. 1052; (Tilden u. Millar) 1031.
— phenyloxazolin (Kay) 149.
— phenylendiazosulfin, Verbb. (Jacobson u. Janssen) 31.
— phyllotaonin (Schunck u. Marchlewski) 1159.
— pyrazin (Stöhr) 1024.
— pyrazol (v. Rothenburg) 955.
— — carbonsäure (v. Rothenburg) 1024.
— pyrazolin (v. Rothenburg) 955.
— — tricarbonsäureester (Buchner und Witter) 893.
— tartrate, alkalische (Fayollat) 3.
— tartronsäure (Pusch) 1144.
— terephtalsäure (Konowaloff) 466.
— tetrahydro chinolin (Tafel) 908.
— — isochinolin, Jodmethylat (Ferratini) 156.
— tetraoxymethylzimmtsäure, Methyläther (Biginelli) 507.
— toluylendiazosulfinjodid (Jacobson und Ney) 32.
— trimethylentricarbonsäureester (Buchner u. Witter) 893.
— trioxycumarin (Biginelli) 507.
Methylen-amidoacetonitril (Jay u. Curtius) 413.
— blau, Prüfung (Lenz) 483.
— cyanhydrin, Einw. v. Ammoniak (Eschweiler) 764.
— isochinolin (Claus) 1153.
Methylène 218.
Methylierung im Tierkörper (Hofmeister) 641.
Migränin 218.
Mikrochemische Notizen (Streng) 354.
Mikroorganismen, Einw. v. Ozon (Tolomei) 390. — pathogene, Einfl. d. Wasserstoffsuperoxyds (Schilow) 689. — Verh. im W. (Bolrow) 163. — Stoffwechselprodd. (v. Sommaruga) 170.
Mikroorganismus, neuer pathogener, aus dem Sputum eines Pneumoniekranken (Bunzl-Federn) 280.
Mikrophyten, Verh. gg. Zimmtsäurechlorid (Stavenhagen u. Finkenbeiner) 586.
Milch, Analyse (Weibull) 116; (Meillère) 606. — Aschengehalt (Neumann) 101. — Best. des Caseïns (Van Slyke) 233. des Säuregrades (Schaffer) 1099. — Einfl. d. Beschaffenheit auf d. Gedeihen d. Ziehkinder in Leipzig (Plaut) 178; v. Kraftfutter auf d. Beschaffenheit (Farrington) 102. — Entkalkung (Wright) 92. — Er-

mittelung an fettfreier Trockensubstanz (Nisius) 305. — eudiometrische Unters. (Schaffer) 607. — Fälschung 1009; (Bailly) 297; Nachw. (Herz) 976. — Fettgehalt (Juretschke) 562. — geronnene (Okulitsch) 645. — Koagulation durch Cholerabakterien (de Haan und Huysse) 968. — kondensierte, Best. der Zuckerarten (Bigelow u. Mac Elroy) 306. — Konservierung mit Fluornatrium 448. — von Kühen verschiedener Rassen, Gröfse u. Zahl d. Fettkügelchen (Schellenberger) 300. — Labgerinnung (Arthus) 592. — Massenunters. (Schrott-Fiechtl) 118. — mittlere Zus. (Janke) 645. — schleimige Gärung (Leichmann) 827. — seifige (Weigmann u. Zirn) Stallprobeentnahme (Halenke) 914. — verschiedener Kuhrassen (Collier) 102. — Zus. (Van Slyke) 234; bei verschiedenem Futter (Schneider) 563.
Milch-fett, Best. (Kijanowsky) 117; (Graffenberger) 442. 448; (Janke) 526; (Richmond u. Boseley) 848; (Hefelmann) 1101; (Böggild) 1088.
— kühe, Körnerfütterung (Roberts und Wing) 102.
— pepton, Zus. 1088.
— säure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728. — Vork. im Mageninhalt (Boas) 338.
— — gärung, Beziehungen d. Phosphate u. d. Caseïns (Timpe) 473. — Einfl. v. Mineralgiften (Chassevant u. Richet) 169.
— — reagens (Kelling) 303.
— säuren, isomere, Bildg. (Péré) 411.
— sekretion d. Rindes (Och) 562.
— sorten, Unters. (Vedrödi) 976.
— viehhaltung (Backhaus) 561.
— wertmesser (Thörner) 443.
— zentrifugen, Erhitzen d. W. (Wilkinson) 302.
Milzbrandbacillus (Caro) 164.
Mineralien v. Drusenort bei Taberg (Nordenskjöld) 350. — Funkenspektren (de Gramont) 838. 1121. — gesteinbildende (Zimányi) 563. — aus Neucaledonien (Lacroix) 920. — des südlichen Urals (Jeremjeff) 350.
Mineral-öle, Nachweis von Nitronaphtalin (Leonard) 240.
— quellen Tyrols (Zehenter) [702].
— säuren, Nachw. neben organ. Säuren (Nickel) 114.
— schmieröle, Löslichkeit in Petroleumbenzin (Holde) 361.
— wasser d. Adelhaidsquelle zu Heilbronn (Brandl) 1124. — der Bitterquelle in Windsheim (Stockmeier) 924. — von Neuenahr, Arsengehalt (Hefelmann) 566. — d. Rudolfsquelle v. Zlatten (Donath) 189. — schwefelhaltiges, der Alexejew'schen Quelle (Saytzeff) 189.
Mischkrystalle, Löslichkeit (Fock) 369.
Miststickstoff, Assimilierbarkeit (Jentys) 94.
Mittelmeer, östliches, chemische Unters. (Natterer) 188.
Modelle beim Lehren der organ. Chemie (Eiloart) [886].
Mohnkuchen, Verdaulichkeit (Kühn, Böttcher, Schoder, Zielstorff und Barnstein) 1120.
Molekular-druck (Bakker) 753.
— formeln einiger Fll. (Aston u. Ramsay) 452.
— gewicht, Beziehung zum Gasvolum (Simon) 133.
— gewichtsbestimmung (Küster) 544. — an festen Lgg. (Küster) 1045.
— refraktion (Jahn u. Möller) 989. — für Strahlen von unendlich grofser Wellenlänge (Nasini) 451.
Molkereiprodukte, Analyse (Richmond) 223.
Molybdändioxyd, Verbb. mit alkalischen Cyaniden (Péchard) 952.
— disulfid, Verbb. mit alkal. Cyaniden (Péchard) 952.
— haltiges Gestein (Spica) 839.
— säure, komplexe Säuren, mit Titan u. Zirkon (Péchard) 140. — Regeneration bei der Phosphorsäurebest. (Borntrager) 411.
Mono-alkylamidonaphtoldisulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 888*.
— chromatoskop (de Thierry) 1133.
Moor-böden v. Süd-Lincolnshire (Bell) 97.
— kulturverein, Kulturversuche (v. Peiffer) 837.
Mooskupfer, Entstehung auf Kupferstein (Hampe) 181.
Morphin (Knorr) 1057.
Moschus, künstl. (Fabr. de Produits Chimiques) 806*.
Most, Konzentration (Spica u. Ferraro) 247. — Zusatz v. Säuren (Fonseca u. Chinmonte) 246.
— substanzen (W.) 295.
Mucin, Farbenreaktionen (Liliesfeld) 178.
— substanz im Hühnereiweifs (Mörner) 228.
Mucobrom-amid (Hill u. Cornelison) 954.
— oxim (Hill u. Cornelison) 954.
— säure (Hill u. Cornelison) 954. — substituierte (Hill u. Cornelison) 858.
Muco-chlor-amid (Hill u. Cornelison) 954.
— — oxim (Hill u. Cornelison) 954.
— phenoxy-bromoxim (Hill u. Cornelison) 954.
— bromylbromid (Hill u. Cornelison) 954.
— — chloroxim (Hill u. Cornelison) 954.
— — chlorylbromid (Hill und Cornelison) 954.
Muffel zur Veraschung v. Zucker (Schweitzer u. Lungwitz) 985.
Mukoidsubstanz im Hühnereiweifs (Mörner; Salkowski) 57.
Muskatwein v. Canelli (Silva) 246.
Muskel, Säurebildung und Stoffumsatz (Gotschlich) 1111.

kelarbeit (Marcet) 511.
ter-korn, Best. in Mehlen und Kleien auck) 440.
nilchersatz (Hornef) 1088.
ist-amidin (Eitner u. Wets) 142.
nmidoxim (Eitner u. Wets) 142.
nidoisobutyläther (Eitner u. Wets) 142.

kelholzteer, russischer (Nencki u. Sieber) 23.
ar-böden, Einfl. d. Eiweifskörper (Timpe) 88.
stoffe, anorgan., Assimilation im Tierkörper (Neumann) 561.
hrungs-bilanz des italienischen Bauers Albertoni u. Novi) 777.
mittel, Kochen (Niemann) 90. — Konservierung (Sahlström) 803*. — Prüfung Janke) 645. — Nachw. d. Salicylsäure Mac Elroy) 843. — Unters. (Rupp) [885]. — fermente (Hofmeister) 335.
phtaprodukte, alkal. Probe (Lissenko u. Stepanow) 119.
phtalidomesophenylphennaphtakridin (Fischer u. Schütte) 277.
phtalin, acidimetrische Best. (Küster) 1100. — industrielle Bedeutung (Nölting) 774.
derivate, isomere (Tilden u. Armstrong) 553.
- diazooxyd (Bamberger) 736.
- dioxim (v. Kostanecki) 155.
- — anhydridcarbonsäure (v. Kostanecki) 155.
- indigo (Wichelhaus) 37.
Naphtazarin, Darst. (Farbenfabriken) 256*.
Naphtensäuren, Ester (Markownikoff) 623.
Naphtochinon (Zincke u. Schmidt) 774. — Monoureïd (Grimaldi) 773.
— chlorimide (Friedländer und Reinhardt) 508.
— monosulfosäure (Böniger) 426.
Naphtohydrochinon, Monosulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 255*.
— sulfosäure (Böniger) 427.
— thiosulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 256*.
Naphtol (Klein) 827. — acidimetrische Best. (Küster) 1100.
— ätherderivate (Heermann) 684; (Duisberg u. Heermann) 1054.
— aminsulfosäuren, Gehaltsbest. (Vaubel) 238.
— carbonsäure (Robertson) 81. — Konst. (Möhlau) 275.
— disulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 255*; (Farbwerke) 364*. — geschwefelte Basen (Farbenfabriken) 1134*.
— trisulfosäure, Darst. (Farbwerke) 365*.
Naphtyl-amin, Abkömmlinge (Böttinger) 868.
— amidoguanidin (Pellizzari und Cuneo) 1025.
Naphtyl-amindisulfosäure, Darstellung (Farbenfabriken) 255*.
— aminsulfosäure (Farbenfabriken) 943*.
— aminsulfosäuren, Darst. (Oehler) 703*. — Gehaltsbest. (Vaubel) 238.
— boroxyd (Michaelis) 503.
— borsäure (Michaelis) 503.
— chinoxalindicarbonsäure (Friedländer u. v. Zakrzewski) 907.
— jodidchloride (Willgerodt) 738.
— methylnitrosamin (Bamberger) 736.
— nitrosamin (Bamberger) 736.
Naphtylen-azimid (Friedländer u. v. Zakrzewski) 907.
— diamin (Friedländer u. v. Zakrzewski) 906. — Darst. (Farbwerke) 943*.
— diamin-disulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 888*; (Kalle & Co.) 944*.
— — monosulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 752*.
— — sulfosäure, Darst. (Cassella & Co.), 192*; (Dahl & Co.) 254*.
— diazosulfid (Schwarz) 33.
Narceïn, Ester, Darst. (Freund) 448*.
Nasrol 218.
Natrium, Einw. auf W. (Rosenfeld) 193. — fl. Legierung mit Kalium (Johnson) 316. — phosphoricum, Prüfung auf kohlensaures Natron (Geifsler) 226.
— acetat, Best. in Ggw. organ. Gemische (Stebbins jr.) 880.
— acetessigäther, Addition zu d. Äthern ungesättigter Säuren (Michael) 373.
— amid (Titherley) 819.
— ammonium, Einw. von N, N_2O u. NO (Joannis) 853.
— borsalicylat (Adam) 679.
— chlorid, Löslichkeit in Essigäther (Linebarger) 857. — Verwendung (Parker u. Robinson) 1040*.
— dicarbonat, Darst. (Gossaye u. Williamson) 615*.
— dioxyd, Zers. durch Aluminium (Rossel u. Frank) 408.
— goldchlorid (Fasbender) 409. 410.
— hydrat, Dichte der Lösung (Pickering) 853.
— kobaltnitrit als Reagens auf Kalium (van Eyk) 1162.
— malonsäureäther, Addition zu d. Äthern ungesättigter Säuren (Michael) 373.
— pyrophosphat, Verh. gegen Schwefel u. Halogene (Salzer) 316.
— salze, Darst. (Claus) 848*.
— sesquicarbonat (Lunge) 268.
— silikat, Anw. (Geisenheimer) 456.
— silikate, Lagg. (Kohlrausch) 372.
— stickstoff (Zehnder) 1074.
— superoxyd (Retter) 579; (Poleck) 1047. Anw. in d. Analyse (Kafsner) 1162. — Explosion (Dupré) 940. — Verh. gegen Jod u. Bleioxyd (Höhnel) 1141. — Verh. gegen Säuren (Tafel) 855.

Naturweine, Verhältnis zwischen Glycerin und Alkohol (Borntträger) 310.
Negativ-Reproduktion, direkte (Balagny) 446.
Nematodenkrankheit d. Zückerrübe (Strohmer) 433.
Neu-Phosphin G. (Manufacture Lyonnaise) 938.
Neurin (Kleine) 820. — Vork. im Blute (Zuco u Martini) 1160.
Neurodin (v. Mering) 216.
Nickel, Best. (Campbell) 698; (Westesson) 699. — Einw. auf Pflanzen (Haselhoff) 54. — mikrochem. Auffindung (Schröder van der Kolk) 694. — Trennung v. d. übrigen Metallen (v. Jüptner) 229.
— eisenlegierungen (Osmond) 721.
— kaliumcyanid, Einw. von Reduktionsmitteln (Moore) 196.
— mineralien (Emmens) 186.
— salze, lichtempfindliche (Liesegang) 884.
— stahl, Best. des Ni (Campbell) 698; (Westesson) 699.
— verbindungen, reine, Darst. (Sörensen) 197.
Niederschlag in einer Fl., Gehaltsbest. derselben (Lenoble) 1092.
Nikotin (Pinner) 1037. — Best. im Tabake (Heut) 307.
— vergiftung (Vas) 598.
Nitranilin, Einw. v. Chinonen (Leicester) 76.
Nitraniline, alkylierte (Chem. Fabrik etc.) 487*.
Nitrate, Best. (Monnier u. Auriol) 1096; im Trinkw. (Gill) 696. 842; in Wässern (Crispo) 656. — Einw. v. Säurechloriden (Armstrong und Lapworth) 406. — in lebenden Pflanzen (Demoussy) 429.
Nitrifikation (Helm) 1084. — Einfl. der Kalisalze (Dumont u. Crochetelle) 837. — in Mauern (Tolomei) 1115. — des Wiesenbodens (Dumont u. Crochetelle) 97.
Nitrile, Bildg., thermische Vorgänge (Stohmann u. Langbein) 757. — Einw. von SO_3 (Eitner) 148.
Nitriloacetonitril (Eschweiler) 764.
Nitrite, Best. in Wässern (Crispo) 656. — Darst. (Warren) 853. — Nachweis (Bujwid) 843; im Harn (Jolles) 105. 656. — Zerlegbarkeit durch Hydroxylamin (Mendelsohn) 214.
Nitro-äthan (Berthelot u. Matignon) 141.
— benzoësäuren, Isomerie (Oechsner de Koninck) 679. 733.
— benzoldiazooxymethan (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— benzyltolylphenylharnstoff (Paal u. Weil) 426.
— cellulose, gelatinierte (Voswinkel, A.) 1168*.
— chlorchinolin (Claus u. Schedler) 1034.
— cinnamen (Tilden u. Forster) 959.
Nitro-diazobenzol (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— — methyläther (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— körper, aromatische, elektrolytische Reduktion (Gattermann u. Koppert) 147.
— methan (Berthelot u. Matignon) 141. — Einw. v. Diazobenzol (Bamberger) 382.
— naphtalin, Elektrolyse (Voigt) 580.
— — sulfosäure, Elektrolyse (Voigt) 580.
— naphtochinon (Zincke) 738. — Verb. mit Methylalkohol (Zincke u. Neumann) 738.
— naphtylaminsulfosäuren, Darstellung (Cassella & Co.) 1133*.
— oxyanthrachinon, Darst. (Farbwerke) 1136*.
— — farbstoffe, wasserlösliche, Darst. (Farbenfabriken) 254*.
— phenol (Beeson) 959.
— phenylmethylnitrosamin (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— toluidin, Einw. v. Chinonen (Leicester) 76.
Nitrolpiperidin (Tilden u. Forster) 958.
Nitros-amine (Schraube u. Schmidt) 627. — aromatische (v. Pechmann u. Frobenius) 770. — Beziehungen zu Diazoss. u. Isodiazokörpern (Bamberger) 1052.
— anilide (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— oxylmethylglyoxim (Behrend u. Schmitz) 68.
Nitroso-benzhydrylhydroxylamin (Platner u. Behrend) 1054.
— benzol, neue Bildungsweise (Bamberger) 1052.
— dimilchsäure (Lepercq) 889.
— resorcinazofarbstoffe, beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 256*.
— styrol (Voigt) 580.
Nitrosyl-chlorid, Einw. auf Amidoderivate (Tilden und Millar) 1031. — Einw. auf ungesättigte Verbb. (Tilden u. Forster) 958. 1031.
Nomenklatur d. organischen Chemie (Seelig) 1043.
Nonylaminononansäure (Baruch) 373.
Norgranatanin (Ciamician u. Silber) 41.
Norhemipinsäure (Freund u. Horst) 582.
Norisozuckersäure-diäthylester (Tiemann) 376.
— dimethylester (Tiemann) 376.
Nucleïnbasen, Verbreitung in tierischen Organen (Inoko) 289.
Nucleïne, Aufnahme in den tierischen Organismus (Gumlich) 289.
Nucleïn-säure (Liebermann u. v. Bittó) 81. 824; (Wildenew) 337. — Spaltungsprod. (Kossel u. Neumann) 40.
— säuren (Kossel u. Neumann) 1158.
— stoffe, Einw. von eiweifsverdauenden Fermenten (Popoff) 289.
Nucleo-histon (Lilienfeld) 285.
— proteïde (Hammarsten) 638.

Nullpunktsbürette, automatische (Squibb) 925.

Oberflächenenergie (Aston u. Ramsay) 452.
Objekttisch, kühlbarer (Lunkewicz) 330.
Obstanalysen (Kulisch) 648.
Obstweinessig (Cox; Allen) 936.
Ochsenfleisch, elementare Zus. (Argutinsky) 56.
Öl, äther. der Citrone (Ladell) 327; des indischen Hanfes (Vignolo) 1157. — flüchtiges, d. Vogelbeeren (Döbner) 557.
— firnis, Darst. (Smith) 366*.
— gas, Darst. (Macadam) 248. — Fabrikation (Laing) 360.
— kuchen (Garola) 301. — als Futter (Juretschke) 562.
— säure (Tilden u. Forster) 959.
Öle, ätherische (Wallach) 1031; Bildg. im Pflanzenkörper (Tschirch) 52; Prüfung (Hirschsohn) 119. 483; Oxydation durch Luft (Kingzett) 880; technische Analyse (Klimont) 1102; Vork. v. Camphen (Bertram und Walbaum) 388. — Analyse (Mailliau) 440. — fette, Oxydation (Fahrion) 199. — flüchtige, Best. in den Alkoholen (Bardy und Béçard) 305. — Raffination (Benedikt) 251. — ranzige (Nördlinger) 519. — trocknende, Verdicken (Blakeman jun.) 804*. — unterbrochene Reinigung (Villon) 251. — Verh. gegen H_2SO_4 (Bornträger) 67.
Önanthaldoxim (Bourgeois u. Dambmann) 149.
Önanthonitril (Apetz u. Hell) 898.
Önanthylsaure Salze, Löslichkeit (Landau) 818.
Ofen, elektrischer (Moissan) 182.
Ohiopetroleum (Mabery u. Smith) 794.
Okklusion von Gasen durch Metalloxyde (Richards u. Rogers) 267.
Oktan (Herzfelder) 622.
Okto-bromokton (Herzfelder) 622.
— chlorketotetrahydrobenzol (Zincke und Schaum) 678.
— hydronaphtyridin (Reissert) 1001.
— naphtensäuren, isomere (Markownikoff) 622. 683.
Oktylamidosebacinsäure (Baruch) 873.
Oleo-guajakol 218.
— kreosot 218.
Oligoplasmie (Biernacki) 782.
Olivenöl, Prüfung (Mailliau) 441; auf Sesamöl (Musset) 113.
— kuchen, Asche (Martelli) 298.
Ophite der westlichen Pyrenäen (Stuart-Menteath) 565.
Orangefarbstoffe der Akridinreihe, Darst. (Leonhardt & Co.) 367*.
Orcin, thermischer Wert (de Forcrand) 500.
— phtaleïnanilid (Albert) 273.
Organische Chemie, Einführung (Hänle) [363].
Organische Substanzen, Best. im Trinkw. (Alessandri) 480.
Ortho-bleisäure, Darstellung d. Alkalisalze (Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz) 848*.
— kondensationsprodukte, stickstoffhaltige (Kühling) [363].
Oscin (Hesse) 44.
Osmotischer Druck (Arrhenius) 711.
Ovomukoid (Mörner) 288.
Oxal-äther, Einw. von Hydroxylamin und Äthoxylamin (Lossen, Behrend u. Schäfer) 1048.
— dihydroxamsäure (Hantzsch) 865.
— essig-ester, Kohlenoxydspaltung (Wislicenus) 860.
— — säure, Ester (Wislicenus u. Grossmann) 14.
— hydroxamsäure (Lossen, Behrend und Schäfer) 1049.
— säure (Guareschi) 953. — Einwirkung d. Lichtes (Richardson) 1144.
Oxalendianilidoxim (Holleman) 425.
Oxalkylbenzylmalonsäuren (Liebermann) 458.
Oxalyl-dihydrazidoacetal (Fischer u. Hunsalz) 413.
— diketone (Claisen) 863.
— guanidin (Traube) 23; (Michael) 377.
Oxamid, Sulfid (Marsh) 1023.
Oxamsäure (Marsh) 1023.
Oxanilid, Synthese d. Dioxims (Holleman) 424.
Oxazinreihe, Derivate (Lauth) 681.
Oximido-sulfonate (Divers u. Haga) 1029.
— verbindungen, Umlagerung (Beckmann) 586.
Oxindo-phenole (Böniger) 427.
— phenolfarbstoffe (Cazeneuve) 534.
Oxy-äthylidensuccinaminsäure (Pusch) 1145.
— behensäure (Fileti) 14.
— benzylidenamidotriphenylmethan (Fischer u. Albert) 270.
— biazoline (Freund u. König) 147.
— biazolonderivate (König) 137.
— brassidinsäure (Baruch) 373. — Formel (Fileti) 728.
— buttersäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
— butyraldehyd (v. Hoessle) 1018.
— capronsäure, Derivate (Zellner) 673.
— chlor-chinolin (Claus u. Schedler) 1034.
— — styrol (Komppa) 274.
— cellulosen (Cross, Bevan u. Beadle) 23. — natürliche (Cross, Bevan und Beadle) 1080; (Smith) 1152.
— dinitro-phenyl-carbaminsäureäthylester (Rudolf) 34.
— — — harnstoff (Rudolf) 34.
— — — phenylharnstoff (Rudolf) 34.
— — — urethan (Rudolf) 34.
— hexamethylen (Bayer) 497.
— homophtalsäure (Zincke u. Schmidt) 775.

Oxy-jecorinsäuren (Fahrion) 200.
— ketodihydropyridindicarbonsäurediäthylester (Guthzeit) 156.
— ketonfarbstoffe, Darst. aus Protokatechusäure u. Phenolen (Farbwerke) 704*.
— ketotetrahydrobenzol (Merling) 499.
— linolensäuren (Fahrion) 200.
— linolsäuren (Fahrion) 199.
— methylen-aceton, Einw. d. Phenylhydrazins (Claisen u. Roosen) 957.
— — acetessigester (Claisen) 142.
— — acetylaceton (Claisen) 143.
— — verbindungen, Isomerien (Claisen) 420.
— methylphenylcumarin (Hesse) 1056.
— naphtocësäure (v. Kostanecki) 155.
— nikotinsäure (v. Smoluchowsky) 685.
— phenyl-chinaldin (Besthorn u. Jäglé) 961.
— — chinolin (Besthorn u. Jäglé) 960.
— — cumarine (v. Kostanecki u. Weber) 150.
— — pyrazole (Claisen u. Roosen) 954.
— — urethan (v. Mering) 217; (Merck) 468.
— — urethane, Benzoylverbb. (Merck) 1071*.
— santogenensäureanhydrid (Klein) 328.
Oxyde, Beständigkeit in Beziehung zum periodischen Gesetz (Bailey) 717. 853. — Verh. bei hohen Temperaturen (Read) 717. 853.
Ozon (Wolkowicz) 6. — antiseptischer Wert (de Christmas) 520. — Erzeugung (Korda) 868*.

Palladium, Atomgewicht (Keiser u. Breed) 579.
Palmit-amidin (Eitner u. Wetz) 142.
— amidoxim (Eitner u. Wetz) 142.
— imidoisobutyläther (Eitner u. Wetz) 142.
Palmöl, Prüfung (Maillieu) 441.
Pankreas-proteïd (Hammarsten) 638.
— saft (Becker) 386.
Papain, Einw. auf Albumin (Sharp) 830. — verdauende Einw. (Dott) 831.
— verdauung (Sharp) 512.
Papaverinsäure, Einw. von Jodmethyl (Schranzhofer) 40.
Papaya-ceen, wirksame Prinzipien (Guignard) 1002.
— präparate des Handels (H.) 1092.
Papier, Färben in der Masse (Falke) 612. — Ggw. von Chemikalien (Irvine und Woodhead) 799. — Harzleimung (Muth) 252. — aus Sulfitstoff, Farbenänderung (Muth) 799.
Paprikapfeffer, Unters. (Vedrödi) 122.
Paradextran (Winterstein) 322.
Paraffinfabriken, Krankheiten d. Arbeiter (Hoffmann) 87.
Parafuchsin, Darst. (Farbwerke) 364*. 704*.
Parakonessigsäure (Buchner und Witter) 894.
Paraldehyd (Orndorff und White) 491. — Oxydation durch Salpeters. (Behrendt u. Schmitz) 69.
Paramanan (Schulze) 690.
Paranucleïnsäure (Kossel u. Neumann) 40. 1158.
Parasorbinsäure (Döbner) 557.
Parmelia parietina (Kobert) 471.
Patentbrotöl (Hefelmann) 94.
Pelargonsäure (Baruch) 372.
Penta-brompropylbenzol (Tschitschibabin) 1028.
— decylalkohol, Darst. aus Palmitinsäure (Panics) 672.
— glykol (Apel) und Tollens) 1018.
— methenylendicarbonsäure (Haworth und Perkin jr.) 374.
— methylphenylendiaminjodid (Pinnow u. Pistor) 735.
— methylen-carbonsäure, Synthese (Haworth und Perkin jr.) 374.
— — diamin, Einw. der salpetrigen Säure (Demjanow) 624.
— nitropentaphenyldihydroimidazol (Kühling) 680.
Pentosane, Best. (Hotter) 115. — im Boden (de Chalmot) 864. — in Pflanzen (de Chalmot) 863.
Pentosen, Acetyl- u. Benzoylderivv. (Stone) 201. — Bildg. durch den Assimilationsprozeſs (de Chalmot) 282.
Pepsin (Fermi und Pernossi) 965. — des Hundes (Schoumow-Simanowsky) 334. — verdauende Einw. (Dott) 831.
— ferment, Einw. d. kaustischen Alkalien (Nagayo) 83.
— verdauung, künstl., Einfl. d. Chloroforms (Dubs) 177.
Pepsine, käufliche, im Vergleich zum normalen Magensaft (Konowaloff) 639.
Pepton im Harn (Robitschek) 780. — Nachw. im Harn (Salkowski) 658.
— bildung im Säuglingsmagen (Toch) 777.
Peptone, Analyse (Denaeyer) 929. 979.
Peptonurie, pyogene (Robitschek) 780.
Pereirin (Hesse) 43.
Perforiermethode (Liljenström) 522; (Schwickerath) 700.
Periostitis, albuminose (Hugounenq) 1063.
Permolybdate, Molekulargewicht (Moeller) 314.
Persulfate, Molekulargewicht (Moeller) 314.
Perubalsam (Trog) 690. 1111.
Peru-resin (Tschirch) 53.
— resinotannol (Tschirch) 52; (Trog) 1111.
Petrographie d. Insel Conanicut (Pirsson) 188.
Petroleum, amerikanisches und russisches (Becker) 938. — in Beziehungen zum Asphaltpflaster (Peckham) 794. — Ermittelung bei vermutlicher Brandstiftung (Robertson u. van Itallie) 748. — künstl. Darst. (Engler) 127.

Petroleumöle (Mabery und Smith) 794.
Pfeffer, Fälschung 917. — neues Verfälschungsmittel (Späth) 298.
Pfeilgift (Lewin) 599.
Pferdefleisch, chem. Nachw. (Bräutigam u. Edelmann) 485.
Pflanzen, schädliche Wrkg. von nickelhaltigem W. (Haselhoff) 54. — Wasserstoffabgabe (Pollacci) 690.
— ernährung, Ersatz des Kalkes durch Strontian (Haselhoff) 53.
— farbstoffe, Nachw. im Wein (Cavalli) 232.
— fasern, Behandlung (Gomess) 1069*. — Chemie (Cross, Bevan und Beadle) 23.
— fette, ranzige, (Nördlinger) 519.
— körper, Aufnahme von Calciumchlorid (Jensch) 590.
— nährstoffe, disponible, Best. in Böden (Dyer; Gilbert) 836. — Schwinden und Erhaltung (Wiley) 559.
— organe, Gestaltungsprozefs (Wiesner) 909.
— wurzel, Aufnahme und Speicherung v. Kupfer (Otto) 174.
Pheduretin 218.
Phenacetin (Hinsberg und Treupel) 641; (Ost) 652. — Reaktionen (Guasti) 1165. — Schmelzpunkt (Goldmann) 1068.
Phenacetylacetonguanidin (Evans) 72.
Phenacylbromid, Einw. von Benzylamin (Mason und Winder) 78. 424.
Phenanthren (Tilden und Forster) 959.
— chinon, Monoureïd (Grimaldi) 773.
Phenantol (Welter) 1091.
Phenetolcarbamid (Wenghöffer) 771. — Darst. (Riedel) 807*. 1071*.
Phenetyl-borchlorid (Michaelis) 504.
— borsäure (Michaelis) 504.
— dihydrochinazolin (Küttner) 207.
Phenol, Ausscheidung bei Krankheiten (Strasser) 780. — Best. nach Chandelon (Zimmermann) 529. — Kondensation mit Phtalid (Errera und Gasparini) 732.
— phtaleïn (Hart) 841. — Konst. d. Alkaliverbb. (Hjelt) 378.
— — anilid (Albert) 273.
— pikrat (v. Goedike) 328.
Phenole, Einw. von Chlor (Zincke) 677. — Einw. v. Sulfurylchlorid (Peratoner und Finocchiaro) 1081.
Phenokoll (Ost) 652. — Derivv. (Nicola) 418.
— chloroplatinat (Nicola) 418.
— oxamsäure (Nicola) 419.
Phenonaphtacridin (Schöpff) 38.
Phenosalyl 218.
Phenoxy-bromcrotonlakton (Hill und Cornelison) 954.
— bromoxycrotonsäure (Hill u. Cornelison) 954.
— chlorcrotonlakton (Hill und Cornelison) 954.
Phenoxy-chloroxycrotonsäure (Hill u. Cornelison) 954.
— propylbernsteinsäureester (Funk) 38.
— valeriansäure (Funk) 39.
Phentriazylphenylketon (Bamberger und Witter) 145.
Phenyl-acitriazol (Widman) 34.
— amido-methylguanidin (Pellizzari und Cuneo) 1025.
— — methylosotriazol (Bamberger und de Gruyter) 145.
— — naphtol (Fischer und Schütte) 276.
— — oxazol (v. Rothenburg) 1029.
— arsenverbb., nitrierte (Michaelis und Lösner) 504.
— azo-benzoylaceton (Bamberger u. Witter) 145.
— — formazyl (Bamberger und Müller) 381.
— — oxynaphtoësäure (von Kostanecki) 155.
— — phenylosotriazolcarbonsäure (Bamberger und Müller) 382.
— benzolazopyrazol (v. Pechmann u. Vanino) 506.
— benzylbenzylimidothiazolin (Marchesini) 144.
— camphelyl-semicarbazid (Errera) 154.
— — sulfoharnstoff (Errera) 154.
— cumalin (Ciamician und Silber) 869.
— cyanat, Einw. auf organ. Aminosäuren (Paal) 998.
— cyanmethyltriazol Andreocci) 380.
— cyantriazol (Andreocci) 380.
— daphnetin (v. Kostanecki und Weber) 150.
— dibenzylamidothiazol (Marchesini) 144.
— dibrombuttersäure (Meyer jun. u. Stein) 897.
— dihydrochinazolin (Krückeberg) 206.
— diketotetrahydrochinazolin (Paal und Weil) 426; (Paal) 999.
— dimethylazoniumjodid (Harries) 768.
— formazyl (Bamberger) 382. 383.
— glycerinsäure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728.
— harnstoff (Lengfeld und Stieglitz) 494; (Bayer) 498.
— hexylharnstoff (Eschert u. Freund) 25.
— hexylsulfoharnstoff (Eschert u. Freund) 25.
— homatropin (Petit und Polonovsky) 158.
— hydrazin, Einw. von CyH (Fischer und Miller) 423. — Derivv., Einw. von Isocyanphenylchlorid (Freund und König) 147. — Derivate, Einw. von Thionyl-, Phtalyl- und Succinylchlorid (Freund u. Wischewiansky) 27.
— hydrazon (Wislicenus und Grossmann) 15; (Bayer) 498.
— — brenztraubensäure (Bamberger und Müller) 382.
— — eesigsäure (Krückeberg) 1019.

Phenyl-hydrazonoxaloxyfumarsäure (Ruhemann und Allhusen) 633.
— imido-oxazolin (v. Rothenburg) 1028.
— — thiobiazolin (Pulvermacher) 737.
— indazol, Derivv. (Paal u Lücker) 422.
— — sulfosäure (Paal und Lücker) 422.
— isocarbostyril (Bamberger u. Frew) 509.
— isocyanat (Lengfeld und Stieglitz) 494.
— ketotetrahydrochinazolin (Paal u. Weil) 426.
— malonsäure (Wislicenus) 1020.
— methyl-äthylformylhydrazin (Harries) 768.
— — benzoyltriazol (Bamberger u. Witter) 145.
— — cyantriazol (Andreocci) 380.
— — ketopyrazolon (Knorr und Reuter) 1149.
— — osotriazolcarbonsäure (Knorr und Reuter) 1149.
— — phenylimidooxybiazolin (Freund und König) 148.
— — pyrazol (Claisen und Roosen) 957.
— — pyrazolcarbonsäure (Claisen und Roosen) 957. — isomere (Claisen) 862.
— — pyrazolonazobenzol (Gabriel und Posner) 1081.
— — sulfocarbizin (Harries und Loewenstein) 867.
— — thiocarbizin (Harries und Loewenstein) 867.
— — triazol (Andreocci) 380.
— milchsäure, Elektrolyse (v. Miller und Hofer) 728.
— naphtalin (Graebe) 960.
— naphtylaminsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 255*.
— nitramin (Bamberger) 583.
— nitroäthan (Konowaloff) 465.
— nitropropan (Konowaloff) 465.
— oxalessigester (Wislicenus) 1020.
— oxamäthan, Ureïde (Schiff und Ostrogovich) 960.
— oxytriazol (Widman) 34.
— phenylimidoxybiazolin (Freund u. König) 148.
— propylamin (Freund und König) 148.
— — (Konowaloff) 465.
— pyrazol (v. Rothenburg) 893.
— — carbonsäure (Claisen und Roosen) 957.
— pyrazolidon (v. Rothenburg) 270.
— pyrazolin (v. Rothenburg) 893.
— pyrazolon (v. Rothenburg) 270. 892. 893; 1028; (Stolz) 581; (Ruhemann u. Morrel) 1024.
— — carbonsäure (Wislicenus und Grossmann) 15; (Ruhemann u. Allhusen) 633.
— pyrazolone, isomere (v. Rothenburg) 894. 1024. — Konst. (Ruhemann und Morrel) 1024.
— pyrrolondicarbonsäureäthylester (Ruhemann und Allhusen) 143.
Phenol-sulfobuttersäure (Brugnatelli) 896.
— sulfoisobuttersäure (Brugnatelli) 896.
— sulfurethan (Kwaysser) 32.
— thioharnstoff (Bayer) 498.
— thiosemicarbazid (Pulvermacher) 737.
— tolylamin (Merz u. Paschkowezky) 26.
— triazol (Widman) 34.
— trimethylhydrazin (Harries) 768.
— ureïdo-benzoësäure (Paal) 999.
— — essigsäure (Paal) 999.
— — propionsäure (Paal) 999.
— urethan (Bayer) 497.
Phenylen-diamin, Bromderivv. (Jackson und Calvert) 422. — Harnstoffderivv. (Schiff u. Ostrogovich) 585. — Oxydation (Bandrowski) 680.
— diazosulfid (Jacobson u. Janssen) 30. — Carbons. (Kwaysser) 33. — Homologe (Jacobson u. Ney) 31. — Substitutionsprodd. (Kwaysser) 32. — didiphenylmaleïnimid (Gysae) 24.
— diessigsäure (Oddo) 25.
Philothion (de Rey-Pailhade) 472.
Phloridzinzucker (Hesse) 22; (Schunck u. Marschlewski) 1036.
Phloroglucin (Jackson u. Warren) 202.
Phloroglucit (Wislicenus) 582.
Phosgen, magnetische Drehung (Perkin) 1110.
Phospate, alkalische (Standenmaier) 193. — Aufschließung (Seybold und Heeder) 448*. — Düngewrkg. (Kellner, Kozai, Mori u. Nagaoka) 298. — natürl., Genese (Gautier) 186. — neue u seltene (Gautier) 186. — Phosphazobenzolchlorid (Michaelis u. Schröter) 682.
Phosphochromate (Blondel) 456.
Phosphor, Best. im Eisen u. Stahl (Dudley u. Pease) 1011; in Eisen, Stahl u. Erzen (Handy) 1012; im Stahl (Dudley und Pease) 105; (Dudley u. Pease; Doolittle und Eavenson) 1012. — Brechungsvermögen (Zecchini) 1. — Darst. (Rossel) 61*; durch Al. (Rossel) 668; aus Phosphaten (Rossel u. Frank) 407.
— Vork. in Stahl u. Eisen (v. Jüptner) 1126.
— cyanwasserstoffsäure (Shober u. Spanutius) 864.
— molybdänsäuren (Meschoirer) 724.
— Reibzündhölzchen, Erfinder (Jensch) 1130.
— säure, Best. (Pemberton jr.) 105; (Pemberton jr.; Day u. Bryant) 927; (Holleman) 1012; in Eisenerzen (v. Jüptner) 226. — eigentümliche, d. Handels (Salzer) 1096. — d. Kochenmehle, Löslichkeit (Gebek) 926. — Nachw. (Salzer) 1096. 1097. — Titrieren (Geissler) 746. — volumetrische Best. (Hundeshagen) 876.
— vanadinsäuren (Friedheim) 457.
Photochemische Graphik (Liesegang) 663. — Wrkg. in Lagg. (Roloff) 756.

Photographieren in d. Naturfarben (Grépeaux) 126.
Phtalid, Kondensation mit Phenol (Errera Gasparini) 732.
— derivate, Umlagerungen (Nathanson) 87.
Phtalimidoacetonäthylmerkaptol (Gabriel u. Posner) 997.
Phtalsäureester, Einw. v. Natriumalkoholat Schwerin) 419.
Phtalylphenylphenylhydrazin (Freund und Wischewiansky) 28.
Phyllo-cyanin (Schunck und Marchlewski) 1159.
— taonin (Schunck und Marchlewski) 1159.
— xanthin (Schunck u. Marchlewski) 1159.
Physikalisch-chemische Messungen, Hilfsbuch (Ostwald) [568].
Piazinderivate, Synthese (Mason u. Winder) 78.
Picramnia Camboita, Früchte (Grützner) 320.
Pikolinsäure, Derivv. (Meyer) 1054.
Pikraminsäure, Einw. v. Chlorkohlenoxyd (Rudolf) 84.
Pikrinsäure, Verb. m. Kohlenwasserstoffen (Tilden und Forster) 184. 418; mit d. Phenolen (v. Goedike) 328.
Pikrocrocinzucker (Schunck u. Marchlewski) 1037.
Pilzzucker, spontaner Übergang in Stärke (Musset) 73.
Pimelinsäure (Markownikoff) 459; (Einhorn u. Willstätter) 582.
Pipecoleïn (Wollfenstein) 279. — Oxydation mit H_2O_2 (Wollfenstein) 278. — Spaltung (Ladenburg) 385. — Synthese (Funk) 38.
— säureester (Meyer) 1055.
— Piperazin, Anwendbarkeit zu physiologisch-chem. Zwecken (Salkowski) 1013. — Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 448*. 807*. 1071*.
Piperidin (Gysae) 24; (Ost) 651. — Oxydation mit H_2O_2 (Wolffenstein) 278.
— sulfosäure (Wolffenstein) 278.
Pixol 218.
Platin im Muttergestein (Inostranzeff) 563. (Meunier) 564.
— produktion Rußlands (Helmhacker) 1074.
— schalen, Schutzkapseln (Petrzilka) 986.
Platosooxalylverbindungen (Söderbaum) 722.
Platten, photographische, Darst. (Stoddart) 804*.
Pökellaken (Polenske) 1087.
Polarisationsvorrichtungen (Peters) 706.
Polariskop in Beziehung zur chem. Konst. (Frankland) 404.
Poleyöl (am Ende) 743.
Polituren, guajakharzhaltige (Theil) 366*.
Polyazofarbstoffe, beizenfärbende, aus Dioxynaphtoëmonosulfos., Darst. (Gesellsch. f. chem. Industrie) 366*. — Darst. (Cassella & Co.) 253*. (Durand, Huguenin & Co.) 254*. — Erzeugung auf d. Faser (Farbenfabriken) 255*.
Polygorskit (Zamiatschensky) 352.
Polymerisation d. Flüssigkeitsmoleküle) (Guye) 712.
Polyoxyanthrachinonderivate, Einw. von Ammoniak (Farbenfabriken) 752*.
Polysulfin (Dankelmann) 789.
Polythymochinon, Konst. (Lagodzinski u. Mateescu) 956.
Portlandcement, Analyse (Heiser) 106. — Prüfung (Stillmann) 847. — Unters. (Stillmann) 1016.
Pottasche, Wertbest. (Bernheimer) 1165.
Poudrette, Analyse (Weibull) 347.
Powellit (König u. Hubbard) 181.
Präparatenstudien, kritische (Sörensen) 197.
Prefshefe, Stärkebest. (Filsinger) 1166.
Propan-chlorphenylhydrazon (v. Pechmann u. Vanino) 506.
— triphenylhydrazon (v. Pechmann und Vanino) 506.
Propanon-diphenylhydrazon (v. Pechmann Vanino) 506.
— tolylhydrazon (v. Pechmann u. Vanino) 506.
Propenyltrimethylammonium (Kleine) 321.
Propionaldehyd (Kondakoff) 1017.
— säure, Affinitätsgrößen (Lovén) 1076. magnetische Drehung (Perkin) 1110. —
Propyl-benzol, Einw. d. Salpeters. (Konowaloff) 465. — Hydrogenisation (Tschitschibabin) 1028.
— dibutyryltartrat (Freundler) 891.
— dicaproyltartrat (Freundler) 891.
— dipropionyltartrat (Freundler) 890.
— divaleryltartrat (Freundler) 891.
— tiophen (Töhl u. Eberhard) 417.
Propylen (Kondakoff) 1017.
Propylene, isomere (Berthelot) 1075.
Protagon (Ruppel) 1003.
Proteïnkörper d. Leinsamens (Osborne) 828.
Proteose (Osborne) 828.
Protokosin (Leichsenring) 834.
Protozoen, Nachw. im Trinkw. (Beijerinck) 329.
Pseudo-crotyltrimethylammonium (Kleine) 320.
— cumol, Einw. d. Salpeters. (Konowaloff) 465.
— — azocyanessigsäure (Krückeberg) 1020.
— diacetylcyanbenzylcyanid (Gabriel u. Posner) 902.
— morphosen von Quarz nach Kalkspat Jeremjeff) 351.
— pelletierin (Ciamician u. Silber) 41.
— tropin (Hesse) 44.
Ptomaïn aus Influenzaharn (Griffiths und Ladell) 81. — neues, aus verdorbenem Käse (Lepierre) 687.

Ptomainartige Körper im Harn (Ewald u. Jacobsohn) 339.
Ptomaine (Oechsner de Coninck) 326. — Einw. v. Izal (Griffiths) 212. — Nachw. (Hilger u. Jansen) 115.
Ptyalin (Fermi u. Pernossi) 965.
Pulvinsäure (Kobert) 472.
Puzzolanerde, Analysen (Rebufatt) 750.
Pyknometer (Zawalkiewicz) 987; (Louis) 1105.
Pyrakonitin (Dunstan u. Carr) 556.
Pyrazin, Homologe, Darst. (Farbenfabriken) 1071*.
Pyrazine (Stöhr) 1024.
Pyrazol-çarbonsäure (v. Rothenburg) 955.
— gruppe, Basen (Friedel u. Combes) 586.
— reihe (Claisen) 861.
— sulfosäuren (Claisen) 863.
Pyrazolidon (v. Rothenburg) 270.
Pyrazolin-dicarbonessigsäureester (Buchner u. Witter) 893.
— tricarbonessigsäureester (Buchner und Witter) 893.
— tricarbonessigsäuremethylester (Buchner u. Witter) 894.
Pyrazolon aus β-Aldoximessigs. (v. Rothenburg) 1024. — Derivv. (v. Rothenburg) 893. — Reaktionen (v. Rothenburg) 892.
— azotoluol (v. Rothenburg) 270.
— derivate, Darst. (Pfleger und Krauth) 61*.
Pyrazolone, Nomenklatur (v. Rothenburg) 955. — aus Phenylpropiols. (v. Rothenburg) 892.
Pyretine (Welter) 1091.
Pyridin, Additionsprod. mit Monochloraceton (Dreser) 1152.
— amidocarbonsäure (Philips) 907.
— verbindungen, Synthese (Claisen) 143.
Pyridyl-äthylakrylsäure (Schubert) 428.
— milchsäure (Schubert) 428.
Pyritic Smelting-Prozeſs (Hering) 343. (Dürre) 244. (Kloz) 530.
Pyro-gallol, Vergiftung u. Nachw. (Vitali) 1099.
— glutamid (Menozzi u. Appiani) 463. 464. 674.
— glutaminsäure (Menozzi u. Appiani) 463. 674.
— lyse organischer Säuren (Maumené) 580.
— mellithsäureanhydrid (Giraud) 1081.
— morphit (Lacroix) 921.
Pyrrol, Überführung in Indol (Dennstedt und Voigtländer) 675.

Quarzkrystalle v. d. Smaragd u. Hiddenitgrube in Nordcarolina (Miers) 182.
Quecksilber-chlorid, Löslichkeit in Essigäther (Linebarger) 857.
— cyanid, ammoniakalisches, Anw. in der quantitativen Analyse (Schmidt) 481.
— diphenetyl (Michaelis) 504.
Quecksilber-jodid, Sublimation (Berthelot) 140.
— jodür, Darst. auf trockenem Wege (François) 410.
— kathode (Vantin) 1103*.
— phenolate (Desesquelle) 833.
— sulfür (Antony u. Sestini) 1048.
Quellwässer in Fairmount Park (Haines) 645.
Quercetin (v. Kostanecki) 159.
Quercitrin (Rudolph) 50.

Raffinose (Deltour) 321. — Vork. im Keime des Weizenkorns (Schulze u. Frankfurt) 429.
Rapskuchen, Vergiftung d. Viehes (Pollet, Lacombe u. Lescoeur) 301.
Reagenzien, mikrochemische (Lenz) 1010.
Reaktion, chem., Phasen u. Bedingungen (Veley) 451.
Reaktionen, chemische, Beobachtung durch den elektrischen Strom (Garnier) 809. — endothermische, durch mechanische Kraft (Lea) 265.
Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen (Carrara u. Zoppellari) 992.
Reducin 218.
Refraktometrische Unterss. (Eijkman) 402.
Regenwasser, Gehalt an Chlor (Passerini) 316.
Reibung, innere, Zähigkeit (Thorpe und Rodger) 810.
Reis, Behandlung für Brauzwecke (Baines) 1040*.
Reisfuttermehl, Verdaulichkeit (Kühn, Gerdes, Koch u. Raab) 1119.
Resedaceen, Lokalisierung der aktiven Substanzen (Guignard) 173.
Reservestoffe, Ursache der Entleerung aus Samen (Pfeffer) 51.
Resinol 219.
Resinole (Tschirch) 52.
Resinotannol (Tschirch) 52.
Resol 218.
Resorbin 218.
Resorcylalgin 218.
Respirationsversuche (Zuntz) 1161.
Respirationsversuche mit volljähr. Ochsen (Kühn, Thomas, Martin, Laukisch, König, Mohr, Böttcher, Koch, Waage, Mielcke, Köhler, Lösche u. Gerhard) 1120.
Respiratorischer Gaswechsel beim Menschen (Marcet) 511.
Rhamnohexonsäure (Fischer u. Morrell) 548.
Rhamnose, Konfiguration (Fischer u. Morrell) 548.
Rhein, Selbstreinigung (Schenk) 86.
Rhodallin 219.
Rhodamine, dialkylierte, Überführung in höher alkylierte Farbstoffe (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1133*. — Überführung

in höher alkylierte blaustichigere Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 128*. 1133*.
Rhodan im Mageninhalte (Kelling) 303.
— ammon (Liesegang) 896.
— verbindungen, Darst. (Hood u. Salamon) 847*.
Rhodinol (Barbier) 205. — neue Quelle (Mousset u. Barbier) 326.
— säure (Tiemann u. Semmler) 151.
Ricinolschwefelsäure (Juillard) 821.
Ricinusöl, Nachw. im Copaivabalsam und im Krotonöl (Maupy) 929.
Rieselgerbung (Reinsch) 941.
Rieselwasser, Veränderungen und Wrkgg. (Fricke, Haselhoff u. König) 94.
Rinderfett, Best. im Schmalz (Stock) 357.
Ringäpfel, amerikanische (Hefelmann) 524.
Ringbildung bei organ., stickstoffhaltigen Verbb. (Michael) 377.
Ringe, geschlossene, Hydrierung (Stohmann u. Langbein) 6.
Rixolin 219.
Röstofen, mechanischer (Lunge) 309.
Roggenkleie, Verdaulichkeit (Kühn, König und Böttcher) 1119.
Roheisen, Best. des Graphits (Crobaugh) 697. — Frischen (Grassmann) 487*.
Rohrzucker, Best. in Bierwürzen (Amthor) 932. — Drehungsvermögen (Josse) 236. — Verbreitung in den Pflanzensamen (Schulze u. Frankfurt) 429. — aus der Wurzel v. Scopolia carniolica (Schmidt) 321. — Zersetzungsprodd. (v. Lippmann) 322. — Best. d. krystallisierten Zuckers (Karcz) 845.
Rosanilin, Darst. (Voigt) 580.
Rosenöl (Bertram u. Gildemeister) 742.
Rosindonsulfosäuren, Darst. (Kalle & Co.) 703*.
Rosinduline, Darst. (Kalle & Co.) 367*.
Rostbildungen, mikroskopische Struktur (Bleicher) 1122.
Rostschutz-Anstrichmasse (Buecher) 487*.
Rotationsvermögen (Carrara) 2.
Rotkupfererz (Lacroix) 921.
Rotnickelkies (Lovisato) 921.
Ruberythrinsäure (Schunck u. Marchlewski) 554. 775.
Rubiadin, Konst. (Schunck u. Marchlewski) 554. 775.
— glucosidzucker (Schunck und Marchlewski) 1036.
Rubidiumsalze (Erdmann) 668.
Rüben, Abnahme d. Zuckergehaltes während des Lagerns (Marek) 310.
— samenknäule (Strohmer, Briem u. Neudörfer) 787.
Rumdestillation, Gärungen (Greg) 359.
Rufs aus Naturgas (Cabot) 794; (Irvine) 795.
Ruthenium-kaliumnitrite, Einw. d. Wärme (Joly u. Leidié) 671.
Ruthenium-natriumnitrite, Einw. d. Wärme (Joly u. Leidié) 671.

Saccharin im Wein (Späth) 125. — Wertbest. (Hefelmann) 658.
Saccharomyces Bailii (Lindner) 609.
— farinosus (Lindner) 609.
Saccharose, Bildg. bei der Keimung der Gerste (Lindet) 82.
Säure, stickstoffhaltige, aus Rübensaft (v. Lippmann) 322. — S_4O_7 (Maumené) 667.
— azide, Umlagerung (Curtius) 866.
— farbstoffe, braune, aus Anthrachrysondisulfos. (Farbwerke) 311*.
— farbstoffe, violette, der Triphenylenmethanreihe (Aktienges. für Anilinfabrikation) 887*.
— nitrile, aromatische, Verseifbarkeit (Küster u. Stallberg) 729.
Säuren, aliphatische, Wärmewert (Stohmann, Kleber, Langbein u. Offenhauer) 618. — komplexe (Friedheim) 457. 723. 724. — organ., Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 727. — d. Oxalsäurereihe (Massol) 406.
Safranzucker (Schunck und Marchlewski) 1037.
Safrol (Tilden u. Forster) 959.
Salacetol 219. — Derivv. (Eckenroth) 1067.
Salami (Mansfeld) 1087.
Salicylaldehyd, Thioderivv. (Kopp) 75.
Salicylid (Anschütz) 343.
— chloroform (Anschütz) 343.
Salicylonitril (Bone) 79.
Salicylsäure, Darst. (Marasse) 1070*. — Nachw. in Nahrungsmitteln (Mac Elroy) 843. — Resorption durch die Haut (Bourget) 216.
Salipyrin (Ost) 652. — Darst. (Schrijnen) 221.
Salmiak, Verh. bei der Temperatur des Wasserbades (Kraut) 10.
Salocoll 219.
Salol, Best. (Barthe) 1165.
Salpeter-bildung (Helm) 1084.
— düngung (Hellström) 298.
Salpetersäure, Best. (Henry) 393; (Ilosvay de Nagy Ilosva) 746; (de Koninck) 1011; im Harn (Jolles) 105; im Trinkw. (Gill) 842; im W. (Crispo) 656. — maßanalytische Best. (Monnier u. Auriol) 1095. — Nachw. (Bujwid) 843.
— methylester (Bertoni) 623.
Salpeterstickstoff, Best. mit Hilfe d. Nitrometers (Henry) 393; im W. (Barillé) 1096.
Salpetrige Säure, Best. (Ilosvay de Nagy Ilosva) 746; im W. (Crispo) 656. — als Choleragift (Pasqualis u. Opocher) 516. — Entstehung beim Verbrennen von Briquettes (Cazeneuve) 1008. — Zers. in Lsgg. von Salpeters. (Liljensztern und Marchlewski) 7.

Salumin 219.
Salze, Einw. auf Säuren (Wood) 265.
Salzgemische, isomorphe, Schmelzbarkeit (Le Chatelier) 546. — Schmelzbarkeit (Le Chatelier) 1110.
Salzlösungen, Zus. nach den Brechungsexponenten (Bary) 369.
Salzsäure, Best. im Magensaft (Kassass) 481. — Darst. (Caro) [363]; (Claus) 848*. — Elektrolyse (Meyer) 947. — rohe, Best. der Schwefels. (Rürup) 601.
Samarskit (Gibbs) 180.
Sammelbatterie, elektrische (Lehmann) 60*.
Sanatol 219.
Sandfilter, Betriebsführung (Piefke) 782.
Santogendilakton (Klein) 328.
Santonige Säure, Methylderivv. (Andreocci) 50
Santonin (Andreocci) 277; (Klein) 327; (Cannizzaro) 824. — Konst. (Cannizzaro) 636.
Santonon (Grassi-Cristaldi) 277.
Santonsäure (Francesconi) 157.
Saprol (Scheurlen) 522. — Wrkg. (Pfuhl) 88.
Sardinen, Analyse (Maljean) 1008.
Sarkosin (Sakurai) 1150.
Sarsaparilla, falsche, aus Jamaika (Hartwich) 834.
Sauerstoff, Atomgewicht (Thomsen) 993. — Best. im Blut (Novi) 1010. — Brechungsvermögen (Nasini u. Carrara) 1080. — Darst. (Claus u. Elsner) 63*. — Dichte (Rayleigh) 716. — Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Chapman) 63*; (Fanta) 1103*.
Scammoniumharz (Spirgatis) 1154.
Scharffeuerfarben (Bigot) 310.
Schiefer, krystalline, im südlichen Borneo (Retgers) 352. — krystallinische, Genese (Teall) 183.
Schizosaccharomyces Pombe (Lindner) 159.
Schlackencement (Mahon) 660.
Schlämmapparat, neuer (Appiani) 602.
Schlammmuren (Meunier) 1124.
Schleimsäure (Fischer u. Morrell) 548. — Oxydation mit Kaliumpermanganat (Fischer und Crossley) 549.
— ester, propionylierte (Fortner u. Skraup) 1079.
Schmalz, Best. von Rinderfett (Stock) 357. — Unters. (Späth) 118.
Schmelzpunkt, abnormer (Bevan) 200. — Best. (Meyer u. Riddle) 852.
Schönit (Löwenherz) 1106.
Schwefel, Brechungsvermögen (Nasini und Carrara) 1080. — Darst. (Claus) 848*; aus Schwefelkiesen (Blasine) 1104*. — freier, Reaktion (Gil) 393. — geschmolzener, Zähigkeit (Brunhes und Dussy) 1139.
— kohlenstoff, Anw. in d. Analyse (Musset) 224. — Einw. auf d. Organismus (Lehmann) 784.
Schwefel-petroleum, canadisches (Mabery) 794.
— säure, Best. d. Konzentration (Richmond) 1139. — Bildung im Organismus (Smith) 595. — Darst., Verbesserungen (Gilchrist) 308. — Einw. auf Holzkohle (Vernon) 467. — Konzentration mit elektrischer Wärme (Häussermann u. Niethammer) 358. — maßanalytische, Best. in d. rohen Salzs. (Rürup) 601. — Rektifikation (Tate) 933. — Verb. mit W. in Ggw. v. Essigs. (Jones) 455. 853.
— ester d. fetten und aromatischen Reihe (Farbenfabriken) 806*.
— fabrikation in Amerika (Lunge) 748.
Schwefelwasserstoff, Einw. auf tierisches Leben (Wilson) 912. — mikrochemische Fällung (Streng) 354.
— apparat (Bishop) 705.
— entwicklungsapparat (Küster) 258.
Schweine-fett, Prüfung (Samelson) 1101. — Schmelzpunkt (Bevan) 200.
— galle, Verhalten gegen neutrale Salze (Rywosch) 174.
— schmalz, Best. v. Rinderfett (Stock) 357.
Scopolamin (Hesse) 45.
Sebacin-amidin (Eitner u. Wetz) 142.
— imidoisobutyläther (Eitner u. Wetz) 142.
— säureanhydrid (Anderlini) 1144.
Sedatin 219.
Seewässer, Zus. (Delebecque) 1124.
Seide, Best. (Richardson) 240. — Kunst (Silbermann) 57.
Seife, Best. v. flüchtigen Stoffen (Benedikt) 400. — Gewinnung aus Wollfett (Mills) 191*.
Seifen, Analyse (Vedrödi) 1131. — mit chem. gebundenem Schwefel, Darst. (Riedel) 365*.
— lösungen, Desinfektionsfähigkeit (Jeller) 474.
Sekretbildung in den schizogenen Gängen (Bécharaz) 283.
Sekrete (Tschirch) 690.
Selbstentzündung (Kissling) 939.
Selbstverdauung (Schwiening) 1112.
Selen, Verb. mit Wasserstoff (Pélabon) 66.
Semicarbazid (Curtius u. Heidenreich) 425. (Thiele u. Stange) 424.
Senarmontit v. Nieddoris (Lovisato) 921.
Senegalgummi (Hirschsohn) 464.
Senföl aus Rapskuchen (Ulbricht) 191.
Senföle, Einw. v. Säuren u. Säureanhydriden (Kay) 149.
Séquardin 219,
Sesamöl, Nachw. im Olivenöl (Musset) 113. — Prüfung (Maillian) 441. — Reaktion (Morpurgo) 112.
Sesquijodylamid (Seliwanow) 949.
Siaresinotannol (Tschirch) 52.
Sicherheitsröhre (Bidet) 707; (Anderlini) 56.
Siede-kölbchen für fraktionierte Destillation (Claisen) 131.

Siede-punkte homologer Verbb. (Walker) 757. — v. Lagg. (Sule) 711.
— temperaturen, korrespondierende (Dühring) 1043.
— verzug, Verhütung (Geenhardt) 945.
Siemens-Martin-Stahl (Kern) 1126.
Silber, Abtreiben (Oehmichen) 244. — Chloraurat (Herrmann) 721. — Extraktion aus Erzen (Montgomerie) 190*. — gediegen (Lacroix) 921. — Gewinnung (Frank) 786. — maßanalytische Best. (Denigès) 354. — nascierendes (Liesegang) 1074. — Pharmakologie (Samojloff) 519. — Verh. gegen Halbschwefelsilber (Hampe) 13.
— drucke, Verbleichen (Grundy u. Haddon) 652.
— modifikationen, Eigenschaften (Lüdtke) 139.
Siliciumkohlenstoff (Mühlhäuser) 7.
Silikatanalysen (Hillebrand) 697.
Silikate, Aufschließung unter Druck (Jannasch) 747. — Silikate, wasserfreie, krystallisierte, Darst. (Traube) 181.
Similiplatin-papier (Valenta) 585.
— prozeß (Eder) 535.
Skelette, Zus. (Weiske) 1003.
Smirgellagerstätten auf Naxos (Gobantz) 920.
Soda, Darst. (Gossage und Williamson) 615*. — verfälschte (Van Hamel Roos) 93.
Solfinol 219.
Solutol (Seifert) 521.
Somatose 219.
Somatosenpräparate (Neumeister; Hildebrandt) 214.
Sonnenblumenkuchen (Kosutang) 434; (Theodor) 971; (Grünhut) 1118.
Sonnendesinfektion (v. Esmarch) 826.
Sozojodolpräparate, Wirksamkeit gegen Cholerabazillen (Dräer) 164.
Spaltung ungesättigter Körper durch Pilze (Le Bel) 966.
Sparteïn (Ahrens) 325.
Speiseöle, ranzige (Nördlinger) 519.
Speiskobalt (Lovisato) 921.
Spiköl, Ggw. von Camphen (Bouchardat) 327.
Spirillen, Nachw. im Trinkw. (Beijerinck) 329.
Spiritus, Best. nach Gewicht (Scarisbrick) 254. — technisch-wissenschaftliche Mitteilungen (Arends) 750.
— brenner, Barthel'scher (Bornträger) 411.
— gebläselampe, selbstthätige (Herbert-Lehmbeck) 709.
Sporenfärbung (Fiocca) 104.
Sprudel, Neuenahrer (Bombelon) 566.
Stachyose (Hanausek) 517.
Stärke, Abbau (Lintner u. Düll) 22; (Külz und Vogel) 1004. — Best. in d. Preßhefe (Filsinger) 1166. — Fixierung von Jod (Rouvier) 895. — Studien (Scheibler und Mittelmeier) 321; (Lintner) 464. — Trocknung (Bloch) 417.
Stahl, Best. des C (Dudley u. Pease) 106; (Göttig) 226; (Koch) 876; d. P (Dudley und Pease) 105. 1011. 1012; (Handy, Doolittle und Eavenson) 1012. — chem. Unters. (v. Jüptner) 228. — Entfernung v. Schwefel u. Phosphor (Phillips) 664*. — Normen für die Analyse (Langley) 107; (Dudley und Pease) 108. — Oxydation und Korrosion (Thomson) 785. — Vorkommen von P (v. Jüptner) 1126.
Stalldünger (Hébert) 558.
Stallmistdüngung (Wagner) 94.
Staphylokokken, pyogene (Salvioli) 1006.
Staurolith (Penfield und Pratt) 921.
Stearamidoxim (Eitner und Wetz) 142.
Stearinpech (Donath und Strasser) 250.
Stearolsäure, Konst. (Baruch) 372.
Steinkohlen, chinesische (Häussermann u. Naschold) 1129.
Stempelfarbe, Darst. (Higgins) 752*.
Stereochemie (Combes) 809; (Bouveault) 991. — Grundzüge (Meyer) 540. 569.
Stereochemisches (Seelig) 666.
Steresol 219.
Sterilisator 219.
Sterilisierungsapparat (Davids) 912.
Stickoxydul, Absorption durch d. Lungen (Gréhant) 592.
— hydrat, Zus. und Bildungswärme (Villard) 814.
Stickstoff, Best. (Malfatti) 655; in Benzol-, Pyridin- u. Chinolinderivv. nach Kjeldahl (Krüger) 841; der Dichte (Rayleigh) 1139. — Brechungsvermögen (Nasini u. Carrara) 1080. — Dichte (Rayleigh) 716. — freier, Assimilation durch Mikroben (Winogradsky) 590; durch die Pflanzen (Frank) 172. — Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Chapmann) 63*. — Konservierung im Stalldünger (Immendorff) 1113. — Natur (Phipson) 1073. — organ., Best. (Zay) 746.
— ausscheidung d. Menschen, Einfl. von Salzbädern (Koestlin) 213.
— düngung auf Gras (Woods u. Phelps) 559.
düngungsversuche (Woods) 347.
— oxydul, Darst. (Smith und Elmore) 61*; Kompression (Thilo) 934.
— wechsel während der Schwangerschaft (Zacharjewsky) 594.
Stilben (Tilden u. Forster) 959.
Stoff-verbrauch, Einfl. der Nahrungsaufnahme (Munck) 777.
— wechsel (Savelieff) 1006. — Beziehungen zur Galleabsonderung (Voit) 829. — Einfl. d. Ichthyols (Helmers) 432. — d. Hundes (Adrian) 1004. — für Kalk (v. Norden und Belgardt) 1005. — bei dem Pferde (Lehmann, Hagemann u. Zuntz) 779. — d. Zuckerkranken (Borchardt u. Finkelstein) 215.

Stoff-bilanz d. italienischen Bauers (Albertoni u. Novi) 777.
Storesin (Tschirch) 53.
Storesinol (Tschirch) 53.
Strohcellulose, Fabrikation (Beveridge) 798.
Strontium, Best. geringer Mengen (Hillebrand) 697. — volumetrische Best. (Vizern) 106. — weitverbreitetes Vorkommen in Silikatgesteinen (Hillebrand) 920.
— carbid (Moissan) 856.
— hydroxyd, Darst. (Taquet) 486*.
Strukturisomerie (Laar) 406.
Strychnin, Nachw. (Hilger u. Jansen) 114; in Leichen (Noyes) 699. — physiologische Wirkung (Reichert) 290. — salzsaures (Duncan) 835. — Verh. bei d. Vitalischen Rk. (Menegazzi) 397.
— nitrat, Darst. (Guignes) 325.
Suberon, Unters. (Markownikoff) 459.
Suberylen (Markownikoff) 459.
Sublimationsapparat (Oddo) 129.
Sublimatlösung, Beständigkeit an d. Luft (Tanret) 343. — Konservierung (Vignon) 219.
Succinimid, Jodderivate (Farbwerke) 1069*.
Succinimide, substituierte (Farbwerke) 1069*.
Succinyl-äthylendiamid (Anderlini) 1022.
— diacetylphenylhydrazin (Freund und Wischewiansky) 28.
— bernsteinsäureester (v. Rothenburg) 627.
— tropeïn (Petit u. Polonovsky) 158.
Sucrol 219.
Süfsweine, Beurteilung 239. — gefälschte (Späth) 247. — Unters. (Kayser) 124.
Sulfazotate (Divers u. Haga) 1029.
Sulfinsäuren (Limpricht) 768.
Sulfitlösungen, ammoniakal., Elektrolyse (Halphen) 948.
Sulfo-benzoësäure (Shields) 324.
— borit (Bücking) 564.
— carbamid (Liesegang) 896.
— naphtalinderivate (Friedländer u. Lucht) 324.
— oxybenzoësäure (Hopfgartner) 324.
— phenylpyrazole (Claisen u. Roosen) 954.
— phosphüre (Friedel) 579.
— säureester (Krafft u. Roos) 146.
— säuren, aromatische, Darst. in Ggw. v. Infusorienerde (Wendt) 368*.
Sulfon-salbe 219.
— verbindungen, Verh. zu Schwefelwasserstoff (Otto) 1027.
Sulfurylchlorid, Zers. (Carrara u. Zoppellari) 992.
Sumpfgas, Verh. gg. geschmolzenes Kupfer (Hampe) 14.
Symbole, chemische, im Altertum und Mittelalter (Berthelot) 545.
Symphorol 219.
Synaldoxim (Platner u. Behrend) 1053.
System, periodisches (Deeley) 266.
Tabakspflanze (Behrens) 429.
Taloschleimsäure (Fischer u. Morrell) 548.
Tanaceton, Beziehungen zu Thujon (Semmler) 897.
Tannal 219.
Tannin, Best. (Snyder) 232. — gerbende Wrkg. auf die tierische Haut (Päfsler) 802. — in d. Pflanzen (Büsgen) 284.
— haltige Fll., Entfärbung (Fontenilles & Desormeaux) 805*.
Tectochrysin (v. Kostanecki) 158.
Teer, Anw. in der Desinfektionspraxis (Nencki) 87. — v. Nadelhölzern (Nencki u. Sieber) 223.
— fabriken, Krankheiten der Arbeiter (Hoffmann) 87.
— farben, Drucken auf Anilinschwarzgrund (Grafton) 127*.
— präparate als Desinfektionsmittel (Geifsler) 223.
Temperatur, kritische (Nasini) 945.
Terephtalsäure (Abbes; Häussermann und Martz) 271.
Terpene (Marsh u. Gardner) 469; (Wallach) 1031. — Oxydation durch Luft (Kingzett) 880.
— reihe, Isomerien (Wallach) 274. — Ortsbest. (Baeyer) 152. 587. 905.
Terpentin, Oxydationsprodd. (Schryver) 426.
— öl, Best. im Alkohol (Perl) 356.
Terpin (Baeyer) 152.
Terpinen (Baeyer) 906.
Tesu (Hummel u. Cavallo) 558.
Tetanusgift (Fermi u. Pernossi) 969.
Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester (Tiemann) 376.
Tetraldehyd (Orndorff u. White) 492.
Tetra-brom-azobenzol (Armstrong) 28.
— — benzidin (Armstrong) 28.
— — imidophenolphtaleïn (Errera und Gasparini) 732.
— chlor-ketodihydrobenzol (Zincke und Schaum) 677.
— — kohlenstoff, Darst. (Müller & Dubois) 805*.
— hydro-benzol (Bayer) 497.
— — berberin (Schmidt) 1059.
— — chinaldin (Tafel) 908.
— — chinaldin, Spaltung (Ladenburg) 385.
— — phenol (Bayer) 497.
— — pseudocumol (Guerbet) 508.
— — salicylsäure (Einhorn u. Willstätter) 582.
— jodäthylen (Maquenne u. Taine) 220.
— ketone, aromatische (Söderbaum) 765.
— methyl-äthylen (Kondakoff) 1017.
— — — nitrosochlorid (Thiele) 581.
— methylen, Derivv. (Perkin jun.) 1023.
— — amin (Perkin jun.) 1023.
— nitroanthrachryson, Darst. (Farbwerke) 1136*.
— phenylazin (Japp u. Davidson) 733.

Tetra-sulfuginsäure (Maumené) 667.
— thalliumhypophosphat (Joly) 819.
Tetrazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1132*.
Tetrazolverbindungen (Widman) 34.
Textilstoffe, Färben (Rotten) 127*.
Thallin (Ost) 652.
Thallium-fluoroxymolybdate (Mauro; Scacchi) 456.
— hypophosphate (Joly) 819.
Theeblätter, Gerbstoff (Hilger u. Tretzel) 204.
Theeextrakt (Sonstadt) 1039*.
Theobromin, Best. (Thiel) 878. — Trennung u. Best. (Kunze) 399. — Trennung vom Caffeïn (Brunner) 932.
Theorie, chem., Grundlagen (Trevor) 5.
— neue chem. (Walter) 266.
Thermin (Ost) 652.
Thermodin (v. Mering) 216.
Thermometer, elektrisches, für Trockenschränke (Barillé) 1105. — für höhere Temperaturen (Baly u. Chorley) 705. — mit Toluol (Mirus) 706.
Thermostaten (Shiels) 1038*.
Thetine, isomere (Carrara) 378.
Thiazole, Reduktions- u. Kondensationsverss. (Schuftan) 998.
Thiënylphenylketon (Marcusson) 20.
Thio-barbitursäure (Michael) 378.
— benzaldehyd (Kopp) 75.
— biazol (Pulvermacher) 737.
— biazolonderivate (König) 147.
— carbamid, Metallverbb. (Kurnakoff) 460.
— dioxydiphenylmethansulfosäuren, Darst. (Durand, Huguenin & Cie.) 1134*.
— form 219.
— harnstoff, Einw. von Halogenketonen (Marchesini) 144.
— harnstoffe (Salkowski) 24. 384.
— methyloxybenzaldehyd (Kopp) 75.
— naphten (Gattermann u. Lockhart) 155.
— parabansäure (Michael) 378.
Thioninfarbstoffe, beizenfärbende, Darst. (Nietzki, R.) 1167*.
Thiophen, Dithiënylderivv. (Töhl u. Eberhard) 416. — Sulfonierung (Töhl) 729.
— reihe, Spaltungen (Marcusson) 20.
Thiophosgen, polymeres (Carrara) 372.
Thiosapol 219.
Thiosemicarbazid (Pulvermacher) 736. — Abkömmlinge (Pulvermacher) 149.
Thiosinamin (Liesegang) 896.
Thiosulfosäuren (Limpricht) 768.
Thiolsulfonsäure (Gewerkschaft Messel) 486*.
Thionyldiphenylsulfocarbazon (Freund u. Wischewiansky) 28.
Thomasmehl, Nachw. u. Verfälschungen (Böttcher) 1102.
— phosphatmehl, Verfälschung (Wrampelmeyer) 299.
— schlacke, Prüfung (Sestini) 748.
— schlackenmehl, Fälschung 558.
Thon, Flockung (Sachsse u. Becker) 299.
Thone, feuerbeständige (Hoffmann und Demond) 787.
Thonerde, Abscheidung (Halenke u. Möslinger) 64*. — Best. in Eisenerzen (Mac Culloch) 395.
— sulfat, basisches (Ferguson) 883.
Thonzelle, Pukall'sche (Häussermann und Fein) 257.
Thorerde, Gewinnung (Jannasch) 820. — Verbb. mit Phosphors. und Vanadins. (Volck) 819.
Thoroxyd, Reinigung (Böttinger) 720.
Thorium, Schwefelverbb. (Krüss) 721. — Trennung v. d. seltenen Erden (Dennis u. Kortright) 720.
— verbindungen (Jannasch, Locke und Lesinsky) 13.
Thymin (Kossel u. Neumann) 40. 1158.
— säure (Kossel u. Neumann) 1158.
Thymochin-dinitranilid (Leicester) 76.
— methylphenazin (Leicester) 76.
Tiegel, Gooch'scher (P.) 1163.
Titanmolybdänsäure (Péchard) 140.
Töpferware, Verbesserung d. Glasur (Stockmeier) 882.
Tolidin, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 703*. — Reaktionen (Schiff u. Ostrogovich) 733. 823.
Toluchinonditolylimid (Green) 147.
Toluidin, Diacetylderivv. (Ulffers und v. Janson) 420. — Oxydation (Green) 76. 421.
— oxychlorphosphin (Michaelis u. Schulze) 424.
Toluol, Einw. d. Salpeters. (Konowaloff) 465.
— azocyanessigsäure (Krückeberg) 1020.
— azoresorcin (v. Pechmann u. Frobenius) 770.
— thermometer (Mirus) 706.
Tolupyrin (Ost) 652.
Toluresin (Tschirch) 53.
Toluylendiazosulfid (Jacobson u. Ney) 32.
Toluyl-sulfotolenylamidinsäureanhydrid (Baldracco) 148.
Tolyl-amidoguanidin (Pellizzari u. Cuneo) 1025.
— amidooxybiazolon (König) 147.
— amidothiobiazolon (König) 147.
— antipyrin 219.
— borsäure (Michaelis) 503.
— diphenylmaleïnimid (Gysae) 24.
— hypnal 219.
— ketotetrahydrochinazolin (Paal u. Weil) 426.
— naphtylaminsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 255*.
— phenyloxybiazolon (König) 147.
— phenylthiobiazolon (König) 147.
— sulfoisobuttersäure (Brugnatelli) 896.
Tolylentribromid (Allain-Le Cann) 729.

Tolysal (Ost) 652.
Topas (Jannasch u. Locke) 839.
Totenstarre, Säurebildg. im Muskel (Röhmann) 595.
Toxine, Darst. a. d. Harn (Albu) 339.
Trauben mit Kupferlsg. besprengte (Van Slyke) 92; (Könyöki) 519.
— säure, Elektrolyse (v. Miller u. Hofer) 728.
— zucker, physiologischer Abbau (Harley) 290. — neue Reaktionen (Jaworowsky) 112.
Trehalose (Winterstein) 822. — d. Pilze (Bourquelot) 998.
Tresterweine (Stern) 245.
Triacetyltetrabromimidophenolphtaleïn (Errera u. Gasparini) 733.
— äthylsulfinjodid, Geschwindigkeit der Bildung (Carrara) 763.
— anilidodinitrobenzol (Jackson und Hermann) 495.
— azinderivate (Widman) 34.
— azolderivat (Freund u. Wischewiansky) 147; (Widman) 34.
— dicarbonsäure (Bladin) 28.
— brom-benzoësäure (Sudborough) 625.
— — pseudocumol (Tschitschibabin) 1028.
— — trinitrobenzol, Einw. v. W. (Jackson und Warren) 495.
— — trinitrobenzol, Rkk. mit Natriumalkoholaten (Jackson und Warren) 201.
— carboniumdisulfid (v. Lengyel) 408.
— chlor-äthylalkohol (Altschul u. Meyer) 14.
— — dimethoxyphenol (Zincke u. Schaum) 678.
— — dithiënyl (Pöhl und Eberhard) 416.
— — methoxychinon (Zincke u. Schaum) 678.
— — oxychinon (Zincke und Schaum) 678.
— — oxyhydrochinon (Zincke u. Schaum) 678.
— — tribromdithiënyl (Pöhl und Eberhard) 416.
— cyandibenzyl (Gabriel und Posner) 903.
— glykolamidosäure (Sakurai) 1150.
— glykolamidsäure (Eschweiler) 764.
— gonellin (Schulze und Frankfurt) 868.
— jodylamid (Seliwanow) 949.
— ketohydrindenphenylhydrazon (Wislicenus und Reitzenstein) 36.
— ketone, Isomerien (Claisen) 420.
— kresol 219.
— kresol (Chem. Fabrik auf Aktien) 221; (Noerdlinger) 343; (Liebreich) 522.
— methyl-äthylen (Kondakoff) 1017.
— — amin, Einw. von Alkylenbromiden (Kleine) 320; auf Olefinbromide (Keiser) 16.
— — dihydrochinolinazobenzol (Ferratini) 1036.
— — essigsaure Salze, Löslichkeit (Landau) 318.
Tri-methyl-phenylendiaminjodid (Pinnow und Pistor) 735.
— — pyridin, Einw. von Benzaldehyd (Dubke) 427.
— — pyrrolidin (Jacobi und Merling) 415. 416.
— methylen-diamin, Einw. d. salpetrigen Säuren (Demjanow) 624.
— — dicarbonessigsäureester (Buchner u. Witter) 893.
— — tricarbonessigsäureester (Buchner u. Witter) 893.
— natriumpyrophosphat (Salzer) 219.
— nitro-naphtoldinitroglycerin, Darst. (Voswinkel) 1168*.
— — phenoldinitroglycerin, Darst. (Voswinkel) 1168*.
— — phenylhydrazin (Purgotti) 823.
— — phloroglucin (Jackson u. Warren) 495.
— oxy-buttersäure (v. Lippmann) 322.
— — glutarsäure (Fischer u. Morrell) 548.
— — xanthon (v. Kostanecki u. Tambor) 687.
— phenyl-carbinolcarbonsäure (Fischer u. Albert) 270.
— — methan-azonaphtol (Fischer und Albert) 270.
— — — farbstoff, blauer (Geigy & Co.) 983*.
— — — farbstoffe, Darst. (Farbenfabriken) 943*. — Konst. (Rosenstiehl) 1031.
— — osotriazoncarbonsäure (Auwers und Clos) 1082.
— — pararosanilin, Trisulfos. (Geigy & Co.) 944*.
— — phosphor-betaïn (Michaelis und v. Gimborn) 505.
— — — cholin (Michaelis u. v. Gimborn) 505.
— — tetrazoloniumhydroxyd (v. Pechmann u. Runge) 585.
— thio-oxybenzaldehyd (Kopp) 75.
— — salicylaldehyd (Kopp) 75.
— toluidodinitrobenzol (Jackson und Hermann) 496.
Trinkwässer, Beurteilung (Vedrödi) 1085. — Best. der Nitrate (Gill) 696. 842; (Monnier u. Auriol) 1096; d. organ. Substanzen (Alessandri) 480. — fäkalische Verunreinigungen (Nördlinger) 644. — Nachw. v. Protozoen u. Spirillen (Beijerinck) 329. — Reinigung (Siedler) 86. — — Unters. (van Ketel) 601.
Tripellegierungen, Erstarrungspunkte (Heycock u. Neville) 410.
Trisazofarbstoffe, Darst. aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin (Aktienges. für Anilinfabrikation) 488*. — Darst. aus Amidonaphtoldisulfos. (Cassella & Co.) 192*. — Darst. aus Homolgen d. Diamidoazobenzols (Aktienges. für Anilinfabrikation) 488*. — aus gemischten Kongofarbstoffen, Darst. (Oehler) 367*. — substantive, aus Phenylendiamin-p-sulfos. (Erdmann, E. u. H.) 254*.

Trockenschrank, Alarmapparat (Webster) 986. — zum Trocknen im Wasserstoffstrome (Morse) 449.
Tropeïne, neue (Petit u. Polonovsky) 157.
Tropfflasche (Vanderpoel) 926.
Tropin (Hesse) 43; (Ost) 651.
— phenylurethan (Petit u. Polonovsky) 158.
Truxen, Bildg. (Kipping) 81.
Trypsin (Fermi u. Pernossi) 965.
Tuberkelbacillus, Einfl. d. Tabaks (Kerez) 330.
Türkis, neue Fundorte (Hidden) 182. — Zus. (Carnot) 1122.
Türkischrotöl, Konst. (Juillard) 821.
Typhus, bakteriologische Unterss. (Malvoz) 1061.
— bacillen, Widerstandsfähigkeit gegen Trocknung (Uffelmann) 967. — Diagnose mit Formalin (Schild) 162.
— bakterien, Biologie (Almquist) 168. — Einw. v. Wein u. Bier etc. (Pick) 165. — Verh. im Torfmull (Fränkel u. Klipstein) 171.
— epidemie (Schild) 872.
— infektion (Alessi) 969.

Überkohlensäure (Bach) 576.
Ulexin (Partheil) 1155.
Ultramarin (Jordan) 12. — Darst. (Mac Ivor u. Cruickshank) 804*.
Ultraviolettempfindliche Platten, Darst. (Schumann) 663.
Ulyptol 219.
Umbelliferon (Conrady) 1059.
Umlagerung, intramolekulare (Hantzsch) 581.
Universalbürette, automatische (Guichard) 745.
Unter-chlorige Säure, gemischte Anhydride (Seliwanow) 949.
— phosphorsäure, Kaliumdoppelsalze (Bansa) 816.
Uramide (Maquenne) 74.
Uramido-äthan (Maquenne) 74.
— dinitrophenol (Rudolf) 34.
— phenylurethan (Schiff u. Ostrogovich) 585.
Uramine (Maquenne) 74.
Uraminoäthansäure (Maquenne) 74.
Urethan als Schlafmittel (Friedländer) 514. — Einw. v. PCl_5 (Lengfeld und Stieglitz) 494.
— phenyl-oxamäthan (Schiff und Ostrogovich) 960.
— — oxamid (Schiff u. Ostrogovich) 960.
Urethylan 219.
Uricedin 219.
Urimidobenzoylaceton (Evans) 72.
Urimine (Maquenne) 74.
Uriminoäthan (Maquenne) 74.
Urkundenfälschung, Nachw. mittels der Photographie (v. Steiger) 240.
Urobilin (Eichholz) 1160.

Vakuum-Verdampf-Apparat (Soxhlet) 1137.
Valeraldehyd, Darst. (Bouveault u. Rousset) 891.
Valerolakton, Darst. (Funk) 38.
Valeryltrimethylammonium (Kleine) 321.
Valzin 219.
Vanadate (Friedheim) 723.
Vanadin, Best. geringer Mengen (v. Klecki) 230.
— säure, Trennung v. d. Chroms. (v. Klecki) 230.
Vanillin, Darst. (v. Heyden Nachf.) 368*.
Vasogen 219.
Vasogenin 219.
Veilchenaroma (Tiemann u. Krüger) 25.
Ventilation, Messung durch CO_2 (Richards) 178.
Verbindungen, konstitutionell verwandte, Wirkung auf den tierischen Organismus (Gibbs u. Reichert) 291.
Verbrennungen an der Luft, Nebenprodd. (Ilosvay de Nagy Ilosva) 814.
Verbrennungswärme (Jones) 243.
Verdauung (Schwiening) 1112. — künstl. und natürl. (Chittenden und Amerman) 59. — durch Papain (Sharp) 512. — ohne Verdauungsfermente (Dastre) 1112.
Versuchsgarten, alpiner, bei Aussee (v. (Weinzierl) 300.
Verzinnung (Bayrac) 108.
Vesuviankrystalle (Jeremjeff) 351.
Vibrio Berolinensis (Günther) 166. — danubicus (Heider) 164. — Metschnikoff (Salus) 688. — im W. d. Stralauer Werke (Neisser) 166.
Vibrionen, Biologie (Kuprianow) 161. 280.
Viehfutterstoffe, Analyse (Woll) 847.
Vinyldimethylbenzylamin (Ferratini) 157.
Vinyltrimethylammonium (Kleine) 320.
Viscoid (Cross, Bevan u. Beadle) 365*.
Viskosimeter für Maschinenschmieröle (Künkler) 391.
Vitin (Seifert) 319.
Vogelbeeröl (Döbner) 557.
Volta'sche Kette (Goodwin) 1041.
Vorlesungsversuche (Rosenfeld) 760. — mit Äther (Brandstätter) 1145.
Vorzugsgärung (Frankland) 826.
Vulkan Calbuco, Eruption (Noquès) 565.
Vulpinsäure (Kobert) 472.

Wachskörper der Traubenbeeren (Seifert) 319.
Wachstum in einer sauerstofffreien Atmosphäre (Phipson) 82.
Wägeschiffchen (Prausnitz) 131.
Wässer, Best. d. Nitrate u. Nitrite (Crispo) 656. — aus Brunnen v. Kirchhöfen, Analysen (Voelcker) 1086. — d. Drause, Zus. (Delebeque) 653. — schleimige, aus destilliertem W. (Goldberg) 390.
Wallnufskuchen (Pfister) 1117.

Wandflechte (Kobert) 471.
Waschflasche mit komprimierter Luft (Ferguson) 849.
Wasser-Analyse (Stoddart) 225. 393. 523. — summarische (Seiler) 1095.
— aus einem artesischen Brunnen (Haines) 644. — Best. in hygroskopischen Substanzen (Jannasch u. Locke) 840; des Nitratstickstoffes (Barillé) 1096. — keimfrei zu machen (Traube) 688. — keimfreies nach Babes (Teich) 85. — reduzierende Einw. d. organ. Substanzen auf Kaliumpermanganat (Zega) 393. — Reinigung mittels Zinnoxyd (v. d. Linde u. Hess) 808*. — vom Zem-Zem-Brunnen in Mekka (Mitchell) 353.
— bad (Nibelius) 129. — Alarmapparat (Webster) 986.
— bakterien, den Choleravibrionen ähnliche (Kutscher) 330.
— gas, Anw. zu Heizungs- u. Beleuchtungszwecken (Strache) 796. — Einw. auf tierisches Leben (Wilson) 912. — Fabrikation in New-York (Lunge) 663.
— kochapparat (Schultz) 85; (Laser) 390.
— pflanzen, Assimilationsthätigkeit (Loew) 510.
— stoff, Absorption durch die Lungen (Gréhant) 592. — Atomgewicht (Hinrichs) 138; (Thomsen) 993. — Best. (Malfatti) 655. — Dichte (Rayleigh) 716. — Verh. zu Metallen (Neumann und Streintz) 10.
— superoxyd (Retter) 579. — Anw. —zur Metalltrennung (Jannasch u. Lesinski) 230. — Anw. zur Trennung v. Ni und Co. (v. Jüptner) 229. — der Luft (Bach) 576. — in der Luft (Ilosvay de Nagy Ilosva) 853. — Nachw. in d. Luft (Schöne) 1012. — Vork. in der atmosphärischen Luft (Schöne) 316. — Zerlegung durch Fermente (Gottstein) 168.
— untersuchung, bakteriologische Fortschritte (Emmerich) 279. 870. 964. — bakteriologische (Grimbert) 167.
— verdampfung (Jones) 243.
— vibrio, neuer (Neisser) 166.
— zersetzung, elektrolytische (Le Blanc) 753.
Wawellit, Zus. (Carnot) 1122.
Wechselhahn (Petrzilka) 875.
Weidepflanzen, schwedische (Kellgren u. Nilson) 98. 99
Wein, Analyse (Barth) 978. — Best. d. Alkohols (Borntträger) 605; d. Glycerins (Paxton) 1166; d. Weins. (Ackermann) 484; d. Zuckers (Stern und Hirsch) 606. — Bildg. v. Mannit (Malbot, H. u. A.) 531. 663. 1128. — Einw. des Natriumsuperoxyds auf d. Farbstoffe (Ruizand) 354. — Fermente (Cuboni u. Pizzigoni) 246. — Nachw. von Abrastol (Sanglé-Ferrière) 232; (Briand) 1098; künstlicher Farbstoffe (Sostegni u. Carpentieri) 975; von Pflanzenfarbstoffen (Cavalli) 232. — neue Fälschung (Calderon) 917. — Saccharingehalt (Späth) 125. — Verhältnis zum Glycerin und Alkohol (Borntträger) 310. — Wrkg. d. Abrastols (Scheurer-Kestner) 444. — Zusatz v. Säuren (Fonseca und Chiaromonte) 246.
Weine, abnorm zusammengesetzte (Amthor) 124. — 1893er, Aschengehalt (Barth) 978. — angebliche Anwesenheit von Weins. (Carpené) 750. — apulische (Fonseca) 609. — Fälschungen (Rochard) 341. — Konservierung durch Natriumfluorsilikat (Surre) 935. — mannithaltige (Gayon u. Dubourg) 787. — salzreiche (Turié) 247.
Wein-essig, Zus. (Silva) 247.
— säure, Best. in Süfsweinen (Ackermann) 484. — Zers. durch d. Sonnenlicht (Seekamp) 858.
— — äther (Freundler) 996. — tetrasubstituierte (Freundler) 890.
— saure Salze, Drehungsvermögen (Pribram) 269.
— statistik für Deutschland 660. — für Elsafs-Lothringen (Hoffmann) 982.
— stein, Anw. für die Stellung d. Normallaugen (Borntträger) 481.
Weifs-bleierz (Lacroix) 921.
— spiefsglanzerz (Lovisato) 921.
— weine, 1892er (Schnell) 935.
Wellenberuhigung, Lehre (Richter) [701].
Weltausstellung, Columbische, in Chicago (Lunge) 260. 401.
Werkblei, Entsilberung (Knörtzer) 244.
Whartonit (Emmens) 186.
Whisky, Blumen (Nettleton) 1128.
Wismut, Extraktion aus Flugstaub (Kynaston) 702*. — Trennung vom Kupfer (Classen) 109. — Wiedergewinnung (Blomquist) 648.
— gallanilid (Caseneuve) 78.
— salze (Fischer u. Grützner) 342.
Wolfram-säure, acidimetrische Best. (Hundeshagen) 975.
— vanadate (Friedheim) 723.
Wolle, Beizen mit Chrom (Liechti und Hummel) 936. — Färben mit Sulfos. v. Alizarinfarbstoffen (Farbwerke) 127*.
— farbstoffe, echte braune, Darst. aus gemischten Disazofarbstoffen (Cassella & Co.) 192*. — gelbe bis rotbraune, aus Anthrachryson (Farbwerke) 311*.
— fett (Eckenberg u. Monteu) 940. — Behandlung (Hutchinson) 1069*. — Chlorgehalt (Liebreich) 1090; (Arnold; Lohmann) 1091. — Gewinnung von Seife u. Lanolin (Mills) 191*. — Untersuchung (Herbig) 1014. — Wertbest. (v. Cochenhausen) 1015.
— — krieg (Arnold) 1091.
Würze (Vogel und Luff) 125; (Jalowetz) 360. — Best. d. Eiweifses (Delbrück) 846.

Wulfenit, optische Anomalien (de Gramont) 185.
Wundstarrkrampf (Brieger u. Cohn) 596.
Wurstvergiftung (Jeserich u. Niemann) 210.

Xylaldiphenylmaleïn (Gyssae) 24.
Xylidin, reines, Darst. (Farbenfabriken) 751*.
— säure (Konowaloff) 466.
Xylol, Einw. von Brom (Allain-Le Canu) 729.
— azocyanessigsäure (Krückeberg) 1020.
— sulfon (Töhl u. Eberhard) 418.
Xyloyl-formoin (Söderbaum) 765.
— formoxim (Söderbaum) 765.
Xylylnitromethan (Konowaloff) 465.
Xylylendiazosulfid (Jacobson u. Ney) 32.

Ylangol (Reychler) 1083.
Ylang-Ylangöl (Reychler) 1083.

Zähne, Fluorgehalt (Gabriel) 432.
Zell-membranen, pflanzliche (Schulze) 689. 776.
— stoffe, primäre (Kossel) 591. — sekundäre (Kossel) 591.
Zentrifuge, Anw. im Laboratorim (Lange) 449.
Zersetzungen durch mechanische Kraft (Spring) 809.
Ziegenbutter (Gutzeit) 180.
Zimmtsäure (Tilden u. Forster) 959.
— dibromid, Zerlegung (Hirsch) 903.
— dichlorid, optisch-aktives (Finkenbeiner) 904.
Zink, elektrolytische Trennung von Eisen Kobalt (Vortmann) 877. — Wiedergewinnung aus galvanischen Batterien (Schröder, C. A. J. H. u. H. E. R.) 615*.
— blenden, abgeröstete (Jensch) 444. — zinksilikathaltige (Jensch) 656.
— cäsium, Haloide (Wells u. Campbell) 11.
— parhämoglobin (Grahe) 636.
— salze, Wrkg. auf d. Organismus (Sacher) 642.
Zink-staub, Wertbest. (Meyer) 1098.
— sulfid, kolloidales (Donnini) 1048.
Zinn, Trennung von As (Gooch u. Hodge) 1165.
— chlorürlösung, Einw. auf Sn (Ditte und Metzner) 133.
— phosphür, Analyse (de Bruyn) 396.
Zirkonmolybdate (Péchard) 140.
Zirkularpolarisation, molekulare (Wyroubоff) 260.
Zucker, Best. nach Fehling (Borntträger) 1101. — maßanalytische Best. (Samelson) 1102. — krystallisierter, Best. im Rohzucker (Karcz) 845. — Wertschätzung als Nährstoff (Zuntz) 691. — Best. kleiner Mengen (Piatkowski) 357. — Nachw. im Harn, Fehlerquellen (Wender) 235. — Fällbarkeit durch Kalk (Koydl) 123. — Bildg. in d. Leber (Paton) 911. — Nachw. im Harn (Wender) 306. — Best. in Süßweinen (Stern u. Hirsch) 606; mit Ost'scher Kupferlsg. (Schmoeger) 658; durch alkal. Kupferlagg. (Grünhut) 878. — Bildg. in der Leber (Bial) 85. — Veraschung (Schweitzer und Lungwitz) 985.
— art, aus Apfelpektin (Bauer) 270.
— arten, Multirotation (Müller) 990. — natürl. (Schunck u. Marchlewski) 1036. — Reaktion gg. Boraxlsg. (Donath) 231. — aus Stärke und Glykogen (Külz und Vogel) 1004. — Verbb. mit Eisen (Evers) 649; mit den Merkaptanen (Fischer) 729.
— formen, eiserne (Donath) 1128.
— industrie (Cunze) 124.
— kalk, Zersetzungsprod. (v. Lippmann) 322.
— rohr, Degeneration (Went) 971. — Zurückgehen d. Saccharosegehaltes (Went u. Geerligs) 971.
— rübe, nötige Kalimenge (Stoklasa) 347.
— säfte, Klärung mit Bleiacetat (Geerligs) 1166.
— säure, Oxydation mit Kaliumpermanganat (Fischer u. Crossley) 549.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Darst. v. Carborundum (Mühlhäuser) 9. 2 u. 3. Einw. von Na auf Aceton (Freer) 70. 71.
4—6. Extraktionsapparat für analyt. Zwecke (Büttner) 103.
7. Milchfettbest. (Kijanowski, Kurbatow) 117.
8. Apparat f. Sublimationen (Oddo) 129.
9. Gaserzeuger f. Laboratorien (Kaysser) 129.
10 u. 11. Extraktionsapparat für Fll. (Bremer) 130.
12. Wägeschiffchen (Prausnitz) 131.
13 u. 14. Siedekölbchen für fraktionierte Dest. (Claisen) 131.
15. Rezipient f. fraktionierte Destillation (Brühl) 131.
16. Elektrischer Ofen (Moissan) 132.
17. Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische (Meyer und Münch) 134.
18 u. 19. Einw. von $FeCl_3$ auf KJ (Seubert u. Dorrer) 195 u. 196.
20. und 21. Brennstoffunters. (Fischer) 249.
22—25. Kolorimeter (Krüss) 257 u. 258.
26. Schwefelwasserstoffapparat (Küster) 259.
27. Okklusion von Gasen durch Metalle (Richards u. Rogers) 267.
28. Zentrifugalmilchprüfer (Wilkinson) 302.
29. Apparat zur Best. der CO_2 (Catlin) 303.
30. Darst. von Schwefelsäure (Gilchrist) 308.
31. Viskosimeter (Künkler) 391.
32—34. Nitrometer (Henry) 393.
35. Ein neues Kohlenstoffsulfid (Lengyel) 407.
36. Kohlenuntersuchung (Fischer) 436.
37. Apparat zur Gasanalyse (Mac-Farlone und Caldwell) 436.
38. Best. des C im Fe (Hempel) 438.
39. Trockenschrank 449.
40 und 41. Kühler (Walter) 450.
42. Elektrische Gebläselampe (Warren) 537.
43—45. Explosionsofen (Ullmann) 537 u. 538.
46—51 Flüssige atmosphärische Luft (Devar) 573—575.
52. Zers. des Jodwasserstoffes in d. Hitze (Bodenstein) 577.
53. Volumetrische Schwefelsäurebestimm. (Rürup) 601.
54. Schlämmapparat (Appiani) 602.
55. Best. des Indigotins (Donath und Strasser) 605.
56—58. Darst. des Diamanten (Moissan) 653.
59. Schwefelwasserstoffapparat (Bishop) 705.
60. Gasentwickelungsapparat (Mirus) 706.
61. Heber (Bidet) 707.
62. Sicherheitsröhre (Bidet) 707.
63. Kühlrohr (Bidet) 708.
64. Wechselapparat für Kühler (Bidet) 708.
65. Apparat zum Überhitzen v. Dämpfen (Bidet) 708.
66 u. 67. Selbstthätige Spiritusgebläselampe (Herbert-Lehmbeck) 709.
68. Literkolben (Giles) 709.
69. Apparat für fraktionierte Destillation (Otto) 710.
70. Elektrolyse substituierter organischer Säuren (Miller u. Hofer) 727.
71 u. 72. Best. der Feuchtigkeit u. des Öls in Leinkuchen (Aitken) 743.
73. Automatische Universalbürette (Guichard) 745.
74. Heber für Schwefelsäure (Lunge) 749.
75. Darst. von Carborundum (Volkmann) 815.
76. Best. des W. im Topas (Jannasch u. Locke) 839.
77. Best. d. W. in hygroskopischen Substanzen (Jannasch u. Locke) 840.

78. Gasentwicklung (Stavenhagen) 849.
79—81. Kaliapparate (Anderlini) 850.
82. Chlorcalciumrohr (Anderlini) 850.
83 u. 84. Trockentürme (Anderlini) 850.
85. Kühlschlange (Anderlini) 850.
86. Sicherheitsrohr (Anderlini) 850.
87. Rezipient für fraktionierte Dest. (Anderlini) 851.
88. Extraktionsapp. (Etaix) 851.
89. Extraktionsmühle (Lehmann) 875.
90. Wechselhahn f. d. Orsat'schen App. (Petrzilka) 875.
91. Kohlenstoffbest. im Stahl (Koch) 876.
92. Braunsteinbest. (Ullmann) 878.
93 und 94. Automatische Nullpunktsbürette (Sqibb) 925.
95. Tropfflasche (Vanderpoel) 926.
96. App. zur Best. der Kohlensäure (Forbes) 927.
97. Elektrolyse der Salzsäure (L. Meyer) 947.
98—100. Muffel für Veraschung v. Zucker (Schweitzer u. Lungwitz) 985.
101. Apparat zur fraktionierten Destill. (Volney) 985.
102. Hängende Bürette (Eiloart) 986.
103. Heber (Eiloart) 986.
104. Apparat zur Dichtebestimmung der weichen Fette (Zawatkiewicz) 987.
105 und 106. Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen (Carrara und Zoppellari) 992.
107. Maßanalytische Best. der Salpeters. (Monnier und Auriol) 1095.
108. Wertbest. des Zinkstaubes (Fr. Meyer) 1098.
109. Laktoacidimeter (Schaffer) 1100.
110. Quecksilberkathode (Vantin) 1103.
111. Elektrisches Ankündigungsthermometer (Barille) 1106.
112. Gaspipette (Lidow) 1106.
113. Vakuumverdampfapparat (Soxhlet) 1137.
114. Monochromatoskop (de Thierry) 1138.
115—117. Versuche mit Äther (Brandstätter) 1145.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO ⟶ CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]	2-HR USE	
4	5	6

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720